

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007724

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl. C08F 4/642  
 C08F 2/00  
 C08F 10/00  
 C08F 12/00  
 // C07F 7/28  
 C07F 17/00

(21)Application number : 11-042492

(71)Applicant : SAMSUNG GENERAL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : LYU YI-YEOL  
YIM JIN-HEONG

(30)Priority

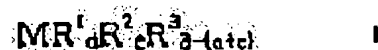
Priority number : 98 9821032 Priority date : 08.06.1998 Priority country : KR

(54) NEW METALLOCENE CATALYST FOR OLEFIN OR STYRENE POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-activity catalyst which can produce a polyolefin or polystyrene with an excellent stereoregularity and a good mol.wt. distribution by reacting a compd. having at least two functional groups with a metallocene compd. having a cycloalkadienyl group, as the main ligand, and an ancillary ligand bonded to a transition metal.

SOLUTION: This catalyst is produced by reacting a metallocene compd. of formula I or II with a compd. of formula II having at least two functional groups. In formulas I and II, M is a transition metal of the group IV, V, or VI; R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each H, a halogen, 1-20C alkyl, cycloalkyl, or alkoxy, or the like; a, b, and c are each 0-4; and d and e are each 0-3. In formula III, T<sup>1</sup> and T<sup>2</sup> are each H, a 1-20C alkyl or cycloalkyl, or the like; and Y and Y' are each oxygen, sulfur, or the like. The molar ratio of the metallocene compd. to the compd. having at least two functional groups is pref. in the range of (1:0.2)-(1:100).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3125251

[Date of registration] 02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7724

(P2000-7724A)

(43) 公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	
2/00		2/00	A
10/00		10/00	
12/00		12/00	
// C 0 7 F 7/28		C 0 7 F 7/28	F
審査請求 有 請求項の数38 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-42492  
(22) 出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)  
(31) 優先権主張番号 1 9 9 8 - 2 1 0 3 2  
(32) 優先日 平成10年6月8日(1998.6.8)  
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 598071389  
サムソン ジェネラル ケミカルズ カン  
パニー リミテッド  
Samsung General Che  
micals Co., Ltd.  
大韓民国 チュンナム セオサンクン タ  
エサンイプ ドッコトリ サン 222-  
2  
(74) 代理人 100068021  
弁理士 絹谷 信雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系またはスチレン系重合用の新規メタロセン触媒及びこれを利用した重合方法

(57) 【要約】

【課題】 立体規則性が優れ、高い熔融温度を有し、分子量の分布が良好なポリオレフィンまたはポリスチレンの製造が可能な、高活性のメタロセン触媒及びこれを用いた重合方法を提供することにある。

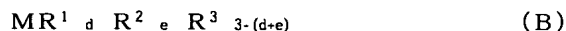
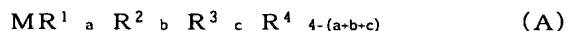
【解決手段】 メタロセン触媒を、メタロセン化合物と2個以上の官能基を有する化合物とを反応させて製造する。メタロセン化合物は、転移金属に主リガンドであるシクロアルカンジェニル基と補助リガンド(ancillary ligand)とが結合されたものである。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の構造式 (A) または (B) に表示されるメタロセン化合物；及び 2 個以上の官能基を有する化合物；を反応させて製造されることを特徴とするオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

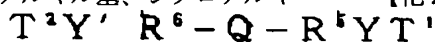


前記式で M は周期率表 IV 族、V 族または VI 族の転移金属であり； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立的に水素原子；ハロゲン原子； $\text{C}_1 - 20$  のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基；シクロペンタジエニル基；置換されたシクロペンタジエニル基；インデニル基；置換されたインデニル基；フルオレニル基；及び置換されたフルオレニル基からなる群から選択され；a、b 及び c はそれぞれ 0 乃至 4 の正数であり；そして d と e はそれぞれ 0 乃至 3 の正数である。

【請求項 2】 前記 2 個以上の官能基を有する化合物が下記の構造式 (C) によって示されることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：



前記式の  $\text{T}^1$  及び  $\text{T}^2$  はそれぞれ独立的に水素原子； $\text{C}_1 - 20$  のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基；及びアルカリ金属からなる群から選択され；Y 及び  $\text{Y}'$  はそれぞれ独立的に酸素原子、硫原子、 $-\text{Nr}^{17}$  または  $-\text{Pr}^{18}$  であり（前記において  $r^{17}$  及び  $r^{18}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキル基、シクロアルキ

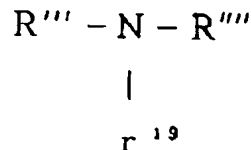


前記式において、 $\text{T}^1$ 、 $\text{T}^2$  及び  $\text{T}^3$  はそれぞれ独立的に水素原子； $\text{C}_1 - 20$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基；及びアルカリ金属からなる群から選択され；Y、 $\text{Y}'$  及び  $\text{Y}''$  はそれぞれ独立的に酸素原子、硫原子、 $-\text{Nr}^{17}$  または  $-\text{Pr}^{18}$  であり（前記において  $r^{17}$  及び  $r^{18}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される）； $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  はそれぞれ独立的に化学式  $\text{R}'$ 、 $\text{R}' - \text{m} - \text{R}''$ 、または

## 【化 3】

ル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される）；そして、 $\text{R}^5$  は独立的に  $\text{R}'$ 、 $\text{R}' - \text{m} - \text{R}''$ 、または下式

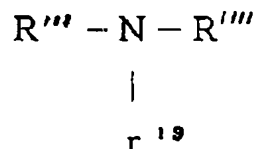
## 【化 1】



に示す（前記式で  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$  及び  $\text{R}''''$  はそれぞれ独立的に  $\text{C}_6 - 20$  の直鎖状のアルキル基及び分枝鎖状のアルキル基； $\text{C}_3 - 20$  のシクロアルキル基及び置換されたシクロアルキル基；及び  $\text{C}_6 - 40$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され； $r^{19}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され；m は酸素原子、硫原子、 $-\text{Nr}^{17}$  または  $-\text{Pr}^{18}$  または  $\text{Si} \text{ r}^{17} \text{ r}^{18}$  である（前記において  $r^{17}$  及び  $r^{18}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される））。

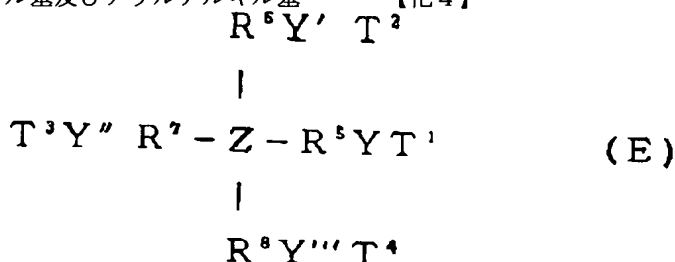
【請求項 3】 前記 2 個以上の官能基を有する化合物が下記の化学式 (D) に示されることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

## 【化 2】



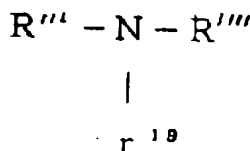
に示され（前記式で  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}'''$  及び  $\text{R}''''$  はそれぞれ独立的に  $\text{C}_6 - 20$  の直鎖状のアルキル基または分枝鎖状のアルキル基； $\text{C}_3 - 20$  のシクロアルキル基または置換されたシクロアルキル基；及び  $\text{C}_6 - 40$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基からなる群から選択され； $r^{19}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $\text{C}_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基からなる群から選択され；そして m は酸素原子、硫原子、 $-\text{Nr}^{17}$ 、 $-\text{Pr}^{18}$  または  $\text{Si} \text{ r}^{17} \text{ r}^{18}$  である（前記において  $r^{17}$  及び  $r^{18}$  は水素原子； $\text{C}_1 - 10$  のアルキ

ル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基からなる群から選択される）； $Q$ は窒素原子または $-Cr^{20}$ である（前記において $r^{20}$ は $C_1-10$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基；及び $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基



前記式で $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 及び $T^4$ はそれぞれ独立的水素原子； $C_1-20$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基；及びアルカリ金属からなる群から選択され； $Y$ 、 $Y'$ 、 $Y''$ 及び $Y'''$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫原子、 $-Nr^{17}$ または $-Pr^{18}$ であり（前記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ は水素原子； $C_1-10$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される）； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立に $R'$ 、 $R'-m-R''$ 、または

【化5】



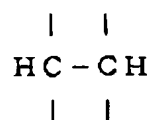
に示され（前記式で $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 及び $R''''$ はそれぞれ独立に $C_6-20$ の直鎖状のアルキル基及び分枝鎖状のアルキル基； $C_3-20$ のシクロアルキル基及び置換されたシクロアルキル基；及び $C_6-40$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され； $r^{19}$ は水素原子； $C_1-10$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基； $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され；そして $m$ は酸素原子、硫原子、 $-Nr^{17}$ 、 $-Pr^{18}$ または $Si r^{17}$ 、 $r^{18}$ である（前記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ は水素原子； $C_1-10$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_6-20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される））；そして $Z$ は炭素原子、ゲルマニウムまたは

【化6】

からなる群から選択される）。

【請求項4】 前記2個以上の官能基を有する化合物が下記の化学式（E）に示されることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

【化4】



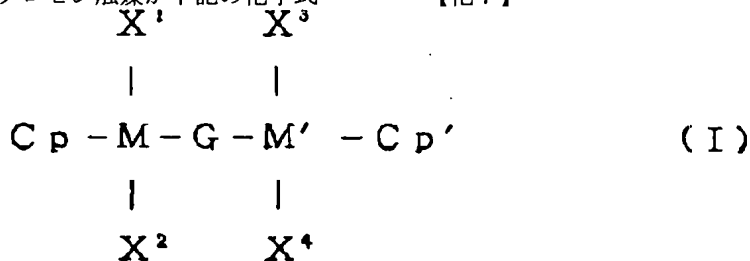
である。

【請求項5】 前記のメタロセン化合物が、ペンタメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、サイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、及びペンタメチルサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライドからなる群から選択されることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒。

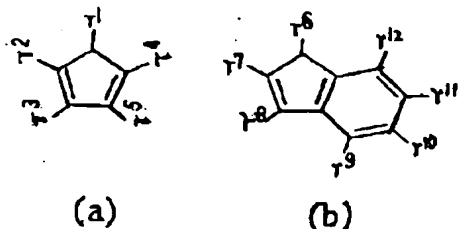
【請求項6】 前記2個以上の官能基を有する化合物が、1, 6-ヘキサンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 5-デカリンジオール、1, 1, 1-トリス（ヒドロキシメチル）エタン、4, 4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノール、トリイソプロパノールアミン、ヒドロキノ、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノール、4, 4'-(1, 4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、meso-ヘキセストロール及び1, 6-ヘキサンジオールからな

る群から選択されることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒。

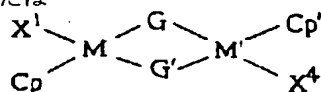
【請求項7】 前記のメタロセン触媒が下記の化学式



前記式においてM及びM'はそれぞれ独立的に周期率表IV族、V族及びVI族の転移金属であり；Cp及びCp'はそれぞれ独立的に転移金属M及びM'と $\eta^5$ 結合を生成するシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオ



(前記の構造式(a)、(b)、(c)及び(d)で $r^1$ 、 $r^2$ 、 $r^3$ 、 $r^4$ 、 $r^5$ 、 $r^6$ 、 $r^7$ 、 $r^8$ 、 $r^9$ 、 $r^{10}$ 、 $r^{11}$ 、 $r^{12}$ 、 $r^{13}$ 、 $r^{14}$ 、 $r^{15}$ 及び $r^{16}$ はそれぞれ独立的に水素原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_1 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され；fは4乃至8の正数である)； $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ はそれぞれ独立的に水素原子；ヒドロキシ基、ハロゲン原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6 - 40$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり；Gは2個の転移金属を連結するもので、それぞれ独立的に化学式 $-YR^5 Y'$ または $T^2 - YR^5 Y' - T^1$ に示される(前記の式で $T^1$ と $T^2$ はそれぞれ独立的に水素原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され；Y及びY'はそれぞれ独立的に酸素原子、硫原子、 $-N r^{17}$ または $-P r^{18}$ であり(前記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ はそれぞれ水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基、及びアルコキシ基；及び $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される)；そして $R^5$ はそれぞれ独立的に化学式 $R'$ 、 $R' - m - R''$ 、または



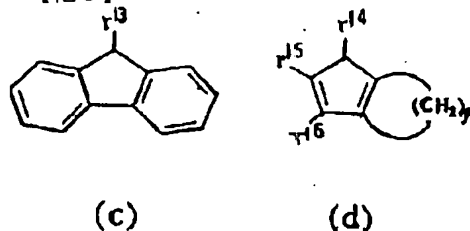
前記式においてM、M'、 $X^1$ 、 $X^4$ 、Cp、Cp'及

(I)に表示されることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

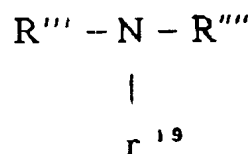
【化7】

レニル基またはその誘導体の中の1つであって、これらは下記の構造式(a)、(b)、(c)または(d)に表示され：

【化8】



【化9】



に示される(前記式において $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 及び $R''''$ はそれぞれ独立的に $C_6 - 20$ の直鎖状のアルキル基及び分枝鎖状のアルキル基； $C_3 - 20$ のシクロアルキル基及び置換されたシクロアルキル基；及び $C_6 - 40$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され； $r^{19}$ は水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され；mは酸素原子、硫原子、 $-N r^{17}$ 、 $-P r^{18}$ または $S i r^{17} r^{18}$ である(前記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ は水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される)。

【請求項8】 前記のメタロセン触媒が下記の構造式

(II)に表示されることを特徴とする請求項1記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

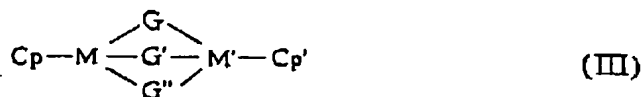
【化10】

(II)

及びGは、前記請求項7で定義したものと同様であり、

G' は G と同一である。

【請求項 9】 前記のメタロセン触媒が下記の構造式 (III) に表示されることを特徴とする請求項 1 記載の

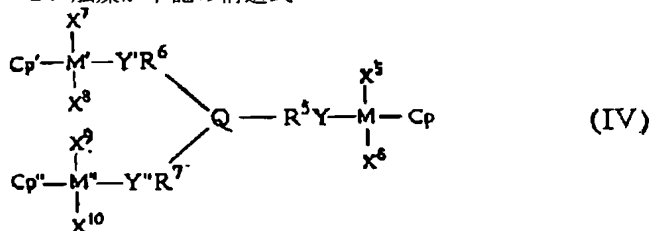


前記式において M、M'、Cp、Cp'、G 及び G'

は、前記請求項 7 で定義したものと同一であり、G'' は

G と同一である。

【請求項 10】 前記のメタロセン触媒が下記の構造式



前記式において M、M'、Cp 及び Cp' は、前記請求項 7 で定義したものと同一であり；M'' は M と同一であり；Cp'' は Cp と同一であり；X<sup>5</sup> 乃至 X<sup>10</sup> は請求項 7 における X<sup>1</sup> と同一であり；R<sup>5</sup> 乃至 R<sup>7</sup> は水素原子；C<sub>1</sub> -<sub>10</sub> のアルキル基；C<sub>3</sub> -<sub>20</sub> のシクロアルキル基；C<sub>6</sub> -<sub>20</sub> のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり；Y、Y' 及び Y'' はそれぞれ独立的に酸素原子、硫原子、-N<sub>r</sub><sup>17</sup> 及び -P<sub>r</sub><sup>18</sup> からなる群から選択され（前記において r<sup>17</sup> 及び r<sup>18</sup> はそれぞれ水素原子；C<sub>1</sub> -<sub>10</sub> のアルキル基、シクロアルキル基、及びアルコキシ基；及び C<sub>6</sub> -<sub>20</sub> のアリル基、アルキル

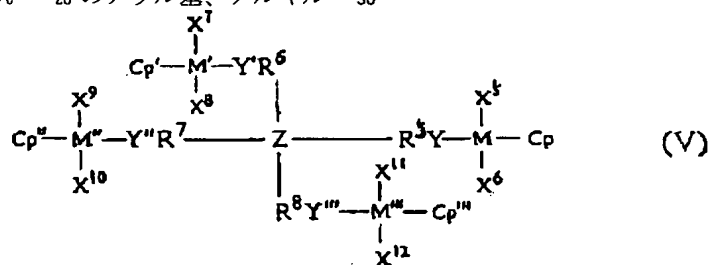
(IV) に表示されることを特徴とする請求項 1 記載のメタロセン触媒：

【化 1 2】

アリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される）；そして Q は窒素原子または -C<sub>r</sub><sup>20</sup> に示される（前記において r<sup>20</sup> は水素原子；C<sub>1</sub> -<sub>10</sub> のアルキル基、シクロアルキル基及びアルコキシ基；及び C<sub>6</sub> -<sub>20</sub> のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択される）。

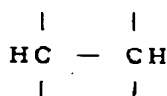
【請求項 11】 前記のメタロセン触媒が下記の構造式 (V) に表示されることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒：

【化 1 3】



前記式において M、M'、M''、Cp、Cp'、Cp''、X<sup>5</sup> 乃至 X<sup>10</sup>、R<sup>5</sup> 乃至 R<sup>7</sup>、Y、Y' 及び Y'' は前記請求項 10 において定義されたものと同一であり；M''' は M と同一であり；Cp''' は Cp と同一であり；X<sup>8</sup> 乃至 X<sup>12</sup> は X<sup>6</sup> と同一であり；R<sup>8</sup> は R<sup>6</sup> と同一であり；Y''' は Y と同一であり；Z は炭素原子、珪素原子、ゲルマニウムまたは

【化 1 4】



である。

【請求項 12】 前記の転移金属化合物：2 個以上の官能基を有する化合物のモル比は、約 1 : 0.2 乃至約 1 : 100 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒。

【請求項 13】 前記の転移金属化合物：2 個以上の官能基を有する化合物のモル比は、約 1 : 0.25 乃至約 1 : 5 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 2 記載のオレフィン系またはスチレン系重合用のメタロセン触媒。

【請求項 14】 請求項 1 のメタロセン触媒及び助触媒からなることを特徴とするオレフィン系またはスチレン

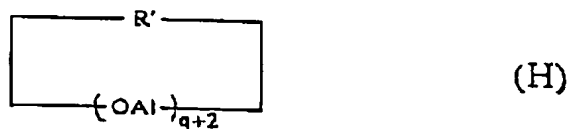
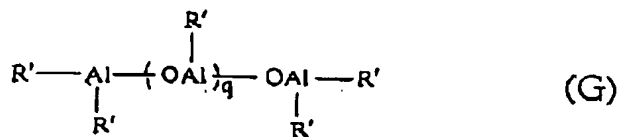
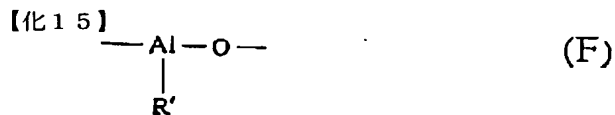
系重合用の触媒システム。

【請求項 15】 前記の助触媒は有機金属化合物であることを特徴とする請求項 14 記載の触媒システム。

【請求項 16】 前記の有機金属化合物はアルキルアルミニウムオキサン及び有機アルミニウム化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 15 記載の触媒システム。

【請求項 17】 前記のアルミニウムオキサンは、メチルアルミニウムオキサン(methylaluminumoxane; MAO) または改質されたメチルアルミニウムオキサン(modified methylaluminumoxane ; MMAO) であることを特徴とする請求項 16 記載の触媒システム。

【請求項 18】 前記の有機金属化合物は、下記の構造式 (F) に表示される単位を有しているし、下記の構造式 (G) 及び (H) によって表示される鎖状または環状のアルミニウムオキサンであることを特徴とする請求項 17 記載の触媒システム。



前記式において  $R'$  は水素原子;  $C_1 - 10$  の直鎖状のアルキル基及び分枝鎖状のアルキル基;  $C_3 - 20$  のシクロアルキル基及び置換されたシクロアルキル基; 及び  $C_6 - 20$  のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択され;  $q$  は正数である。

【請求項 19】 前記の転移金属化合物の中の転移金属：有機金属化合物の中のアルミニウムのモル比は約 1：1乃至約 1：10000の範囲にあることを特徴とする請求項 15記載の触媒システム。

【請求項 20】 前記の転移金属：アルミニウムのモル比は、約 1 : 10 乃至約 1 : 3000 の範囲にあることを特徴とする請求項 19 記載の触媒システム。

【請求項 2 1】 前記の助触媒は非配位リウイス酸 (non-coordinated Lewis acid) とアルキルアルミニウムの混合物であることを特徴とする請求項 1 4 記載の触媒システム。

【請求項 22】 前記の非配位リューイス酸は、N、N'-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びフェロセリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 21 記載の触媒システム。

【請求項 23】 前記触媒成分の中の転移金属：非配位  
リウイス酸のモル比は約 1 : 0.1 乃至約 1 : 20 の  
範囲にあることを特徴とする請求項 21 記載の触媒シ  
ステム。

【請求項 24】 前記のアルキルアルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリ（*n*-ブチル）アルミニウム、トリ（*n*-プロピル）アルミニウム及びトリイソプロピルアルミニウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項 21 記載の触媒システム。

【請求項 25】 前記触媒成分の中の転移金属：アルキルアルミニウムのモル比は約 1：1 乃至約 1：3000 の範囲にあることを特徴とする請求項 24 記載の触媒システム。

【請求項 26】 前記のモル比は、約 1 : 50 乃至約 1 : 1000 の範囲にあることを特徴とする請求項 25 記載の触媒システム。

【請求項 27】 スチレン及びスチレン誘導体または不飽和オレフィン化合物からなる群から選択されるモノマーを請求項 14 による触媒システムに接触させることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項 28】 前記のモノマー、助触媒そして請求項 1 のメタロセン触媒の順に重合反応器に投入させることを特徴とする請求項 27 記載の重合体の製造方法。

【請求項 29】 前記のモノマーを接触させる段階が、重合反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物を先に反応させ、助触媒、モノマーの順に重合反応器に投入させる段階を含むことを特徴とする請求項 27 記載の重合体の製造方法。

【請求項 30】 前記のモノマーを接触させる段階が、重合反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物をモノマーが入れてある重合反応器で先に反応させ、助触媒を重合反応器に投入させる段階を含むことを特徴とする請求項 27 記載の重合体の製造方法。

【請求項 3 1】 前記のモノマーを接触させる段階が、助触媒が存在する反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物とを反応させ、生成された反応溶液を熟成させて、モノマーが入れてある重合反応器に投入させることを特徴とする請求項 2 7 記載



の重合体の製造方法。

【請求項 3 2】 前記の反応溶液は、0 乃至 150℃の温度で約 1 乃至約 60 分間熟成されることを特徴とする請求項 3 1 記載の重合体の製造方法。

【請求項 3 3】 スチレン、スチレン誘導体、不飽和オレフィン及びこれらの混合物からなる群から選択されるモノマーを請求項 1 4 による触媒システムに接触させることを特徴とする共重合体の製造方法。

【請求項 3 4】 前記のモノマー、助触媒そして請求項 1 のメタロセン触媒の順に重合反応器に投入させることを特徴とする請求項 3 3 記載の共重合体の製造方法。

【請求項 3 5】 前記のモノマーを接触させる段階が、重合反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物を先に反応させて、助触媒、モノマーの順に重合反応器に投入させる段階を含むことを特徴とする請求項 3 3 記載の共重合体の製造方法。

【請求項 3 6】 前記のモノマーを接触させる段階が、重合反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物を、モノマーが入れてある重合反応器で先に反応させ、助触媒を重合反応器に投入させる段階を含むことを特徴とする請求項 3 3 記載の共重合体の製造方法。

【請求項 3 7】 前記モノマーを接触させる段階が、助触媒が存在する反応器で請求項 1 のメタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物とを反応させ、生成された反応溶液を熟成させて、モノマーが入れてある重合反応器に投入させる段階を含むことを特徴とする請求項 3 3 記載の共重合体の製造方法。

【請求項 3 8】 前記の反応溶液は 0 乃至 150℃の温度で約 1 乃至 60 分間熟成されることを特徴とする請求項 3 7 記載の共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系またはスチレン系重合体の製造のためのメタロセン触媒とこれを利用した重合方法に関する。より具体的に本発明は、少量の助触媒を用いても高い活性、優れた立体規則性及び高い熔融温度を有するし、分子量の分布が良好なオレフィン系またはスチレン系重合体の製造のためのメタロセン触媒及びその製造方法と、これを利用したオレフィン系またはスチレン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、オレフィン系やスチレン系の重合体は、ラジカル重合、イオン重合またはチーグラナッタ形触媒 (Ziegler-Natta Catalysts) による配位重合により製造される。ラジカル重合やイオン重合によっては、アタクチック (atactic) 構造の重合体を選られるし、チーグラナッタ形触媒による配位重合の場合は、主にアイソタクチック (isotactic) 構造の重合体を得られる。重合体の分子鎖に対する側鎖であるベンゼンリン

グの位置によってアタクチック、アイソタクチック及びシンジオタクチック (syndiotactic) 構造が分類される。アタクチック構造は、側鎖の配列が不規則であることを意味するし、アイソタクチック構造は、側鎖が一側に偏ることを意味する。これに対して、シンジオタクチック構造は、側鎖が規則的に交代配列されたことを意味する。シンジオタクチック構造を有する重合体は理論上においてその構造が知られているが、実際に製造されたものはメタロセン触媒が適用された後に可能になった。

【0003】メタロセン触媒の開発は、物性が向上されたポリオレフィンまたは立体規則性を有するポリスチレンの製造のためであった。メタロセン触媒は、周期率表 IV 族の転移金属の化合物である金属化合物と、1 個または 2 個のシクロアルカンジエニル基 (cycloalkanedienyl groups) 及びこれらの誘導体 (derivatives) からなるリガンドとが結合された構造を有する。周期率表 IV 族の転移金属には、チタン、ジルコニウム及びハフニウムがあり、シクロアルカンジエニル基にはシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基がある。

【0004】かかる形態の触媒は助触媒と共に用いられる。従来用いられた触媒であったチーグラナッタ形触媒は、転移金属化合物であるハロゲン化チタン化合物の主触媒とアルキルアルミニウムの助触媒とからなる。ハロゲン化チタン化合物の例としては 4 塩化チタンがあり、アルキルアルミニウムの例としてはトリメチルアルミニウム及びトリエチルアルミニウムとがある。一方、最近開発されたメタロセン触媒の場合は、水とアルキルアルミニウム化合物との反応生成物であるアルキルアルミニウムオキサンを助触媒に用いて、現在まで製造できなかった立体規則性ポリスチレン (シンジオタクチックポリスチレン及びアイソタクチックポリスチレン) や物性が向上されたポリオレフィンの製造が可能になった。特に、シンジオタクチックポリスチレンは、高分子主鎖の中のベンゼンリングが交代に位置する構造であって、従来の無定型の汎用アタクチックポリスチレンとは異なって結晶性構造を有する高分子であり融点 (Tm) が 270℃程度で、耐熱性及び機械的性質が優れているので関心の対象となってきた。

【0005】ヨーロッパ特許公開番号第 210 610 A 2 号 (1987) は、立体規則性を有するシンジオタクチックポリスチレンを開示しており、これを製造するためのシクロペンタジエニル 3 塩化チタニウムとアルキル置換されたシクロペンタジエニル 3 塩化チタニウム、即ちペンタメチルシクロペンタジエニル 3 塩化チタニウムを開示している。これらの触媒は、触媒の活性、分子量、シンジオタクチックインデックス (Syndiotactic Index) が良好なものとして知られていた。

【0006】日本特許公開昭 63-191811 と平 3-250007 には、硫橋結合を有するメタロセン触媒が開示されているが、これは触媒の製造収率が非常に低

10

20

30

40

50

いという短所を有している。また、日本特許公開平 3-258812、4-275313 及び 5-105712 には、アルキル橋結合を有するメタロセン触媒が開示されている。しかし、これらの触媒もその触媒の製造収率が低い、商業化し難い短所がある。

【0007】米国特許第 4,544,762 号は、メタロセン触媒のような転移金属触媒とアルキルアルミニウムと金属水化物の反応生成物を用いて、チーグラナッタ形触媒より高活性の重合体の製造方法及び高い立体規則度を有する  $\alpha$ -オレフィン系及びスチレン形重合体の製造方法を開示している。

【0008】日本特許公開昭 62-104818 及び 62-187708 は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を製造するためのメタロセン触媒を開示している。該メタロセン触媒は、IVB 族の転移金属を中心金属として、シクロペンタジエニル基誘導体をリガンドとする構造からなり、また助触媒としてアルキルアルミニウムと金属水化物との反応生成物であるアルキルアルミニウムオキサンが用いられる。

【0009】米国特許第 5,026,798 号も、メタロセン触媒を用いた高い立体規則性及び高分子量を有する重合体の製造方法を開示している。

【0010】本発明者らは、米国特許出願第 08/844,109 号及び第 08/844,110 号で、立体規則性が優れ、高い熔融温度を有し、分子量の分布が良好なシンジオタクチックポリスチレンを製造するための新規のアルキル橋 2 金属メタロセン (ABBN)、シリル橋 2 金属メタロセン (SBBM)、及びアルキル-シリル橋 2 金属メタロセン (A-SBBM) 触媒を開示している。

【0011】本発明者らは、オレフィン系またはスチレン系の重合体を効率的に製造するための新規のメタロセン触媒及び、これを利用したオレフィン系またはスチレン系の重合方法を開発するに至った。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、立体規則性が優れ、高い熔融温度を有し、分子量の分布が良好なポリオレフィンまたはポリスチレンの製造が可能な、高活性のメタロセン触媒を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、少量の助触媒を用いることによって多量のポリオレフィンまたはポリスチレンを製造することができる、高活性のメタロセン触媒を提供することにある。

【0014】本発明のまた他の目的は、前記のメタロセン触媒を製造する方法及び前記のメタロセン触媒を用いてポリオレフィンまたはポリスチレンを効率的に製造するための方法を提供することにある。

【0015】本発明の前記の目的及びその他の目的は、下記に説明する本発明によってそのすべてを達成するこ

とができる。

【0016】以下、本発明の内容を下記に詳細に説明する。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明のメタロセン触媒は、メタロセン化合物と 2 個以上の官能基を有する化合物とを反応させて製造する。メタロセン化合物は、転移金属に主リガンドであるシクロアルカンジェニル基と補助リガンド (ancillary ligand) とが結合されたものである。化合物の官能基としてはヒドロキシ基 (hydroxy group;  $-OH$ )、チオール基 (thiol group;  $-SH$ )、1 級アミン基 (primary amine group;  $-NH_2$ )、2 級アミン基 (secondary amine group;  $-RNH$ ) または 1 次リン基 (primary phosphorous group;  $-PH_2$ )、2 次リン基 (secondary phosphorous group;  $-RPH$ ) 等があり、またこれらの官能基を有する化合物とアルカリ金属化合物との反応により作られるジアニオン (dianion) 化合物をメタロセン化合物と反応させても本発明の触媒を製造することができる。

【0018】本発明のメタロセン触媒は、メタロセン化合物の補助リガンドと化合物の官能基とは互いに結合して連結された構造を有する。本発明のメタロセン触媒は、メタロセン化合物の種類または、2 個以上の官能基を有する化合物の種類及びそれぞれ反応物のモル比によって非常に多様な形態に存在し得る。

【0019】オレフィン系またはスチレン系を重合するために、前記のメタロセン触媒は、助触媒と共に用いられる。助触媒は、本技術分野で既に公知にされたものであって、有機金属化合物を使用するか、または非配位リユーイス酸 (non-coordinated Lewis acid) とアルキルアルミニウムとの混合物を用いる。有機金属化合物としては、アルキルアルミニウムオキサンまたは有機アルミニウム化合物とがある。

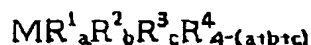
【0020】本発明によるメタロセン触媒と助触媒とからなる触媒システムでオレフィン系またはスチレン系を重合させる。モノマーにはスチレン、その誘導体または不飽和エチレン系が用いられ、これらは単独で重合されるかまたは、2 種以上のモノマーが共重合されることもある。

【0021】本発明のメタロセン触媒は、下記の化学式 (A) または (B) で表示されるメタロセン化合物と、下記の化学式 (C)、(D) または (E) に表示される 2 個以上の官能基を有する化合物を反応させて製造されるもので、メタロセンの補助リガンドと化合物の官能基とが互いに連結された構造を有する。

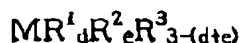
#### 【0022】

#### 【化 1】

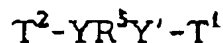
15



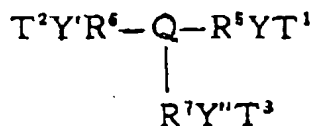
(A)



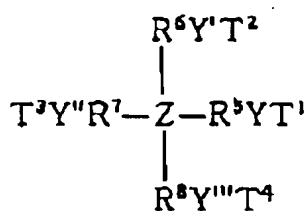
(B)



(C)



(D)



(E)

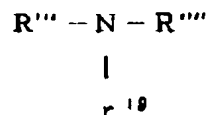
20

【0023】前記の構造式 (A) 及び (B) において、Mは周期率表IV族、V族またはVI族の転移金属であつて、望ましくは周期率表IV族の転移金属であるチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び $R^4$  は、それぞれ独立的に水素原子；ハロゲン原子； $C_1-20$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基；シクロペンタジエニル基；置換されたシクロペンタジエニル基；インデニル基；置換されたインデニル基；フルオレニル基；または置換されたフルオレニル基であり；a、b及びcはそれぞれ0乃至4の正数であり；そしてdとeはそれぞれ0乃至3の正数である。

【0024】前記の構造式 (C)、(D) 及び (E) で、 $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$  及び $T^4$  はそれぞれ独立的に水素原子； $C_1-20$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基；またはナトリウム (Na)、リチウム (Li)、カリウム (K) 等のアルカリ金属であり、Y、 $Y'$ 、 $Y''$  及び $Y'''$  はそれぞれ独立的に酸素原子、硫原子、 $-Nr^{17}$  または $-Pr^{18}$  であり（前記において $r^{17}$  及び $r^{18}$  は水素原子； $C_1-10$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び $R^8$  はそれぞれ独立的に化学式 $R'$ 、 $R'-m-R''$ 、または

【0025】

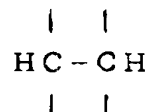
【化17】



【0026】によって示され（前記式で $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$  及び $R''''$  はそれぞれ独立的に $C_6-20$  の直鎖状のアルキル基または分枝鎖状のアルキル基； $C_3-20$  のシクロアルキル基または置換されたシクロアルキル基；または $C_6-40$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり； $r^{19}$  は水素原子； $C_1-10$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）；mは酸素原子、硫原子、 $-Nr^{17}$ 、 $-Pr^{18}$  または $Si r^{17} r^{18}$  であり（前記において $r^{17}$  及び $r^{18}$  は水素原子； $C_1-10$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基；または $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）；Qは窒素原子または $-Cr^{20}$  を示し（前記において $r^{20}$  は $C_1-10$  のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6-20$  のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）；そしてZは炭素原子、珪素原子、ゲルマニウムまたは

【0027】

【化18】



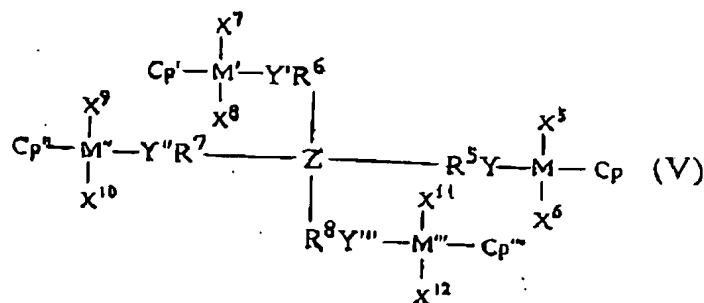
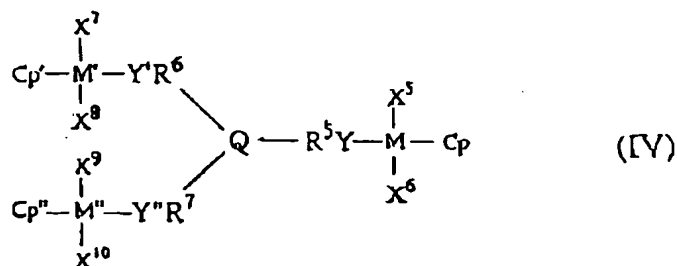
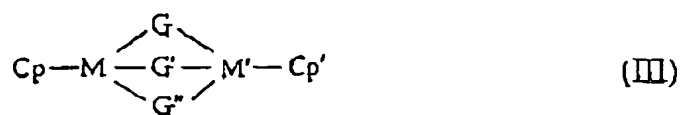
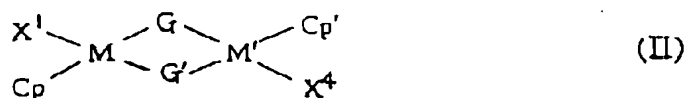
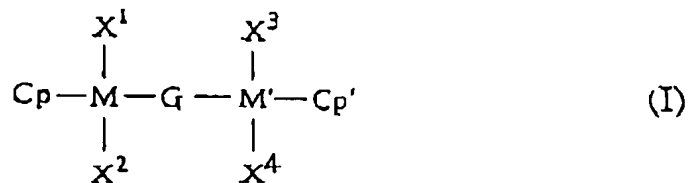
50

【0028】本発明によるメタロセン触媒の代表的な例

は、下記の構造式 (I) - (V) に表示される：

【化 19】

【0029】



【0030】前記の構造式 (I) - (V) において、  
M、M'、M'' 及び M''' はそれぞれ独立的に周期率  
表IV族、V族またはVI族の転移金属として、望ましくは  
IV族の転移金属であるチタン、ジルコニウムまたはハフ  
ニウムであり；Cp、Cp'、Cp'' 及び Cp''' は  
それぞれ独立的に転移金属M、M'、M'' またはM'''

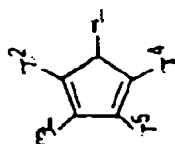
40

とη<sup>5</sup>結合を生成するシクロペンタジエニル基、イン  
デニル基、フルオレニル基またはその誘導体の中の1つ  
であって、これらは下記の構造式 (a)、(b)、  
(c) または (d) に表示され：

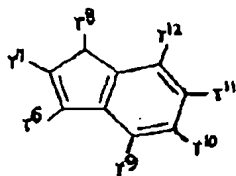
【0031】

【化 20】

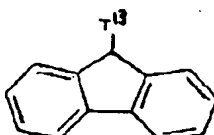
19



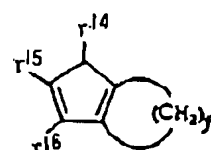
(a)



(b)



(c)



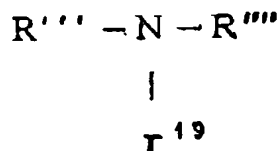
(d)

【0032】（前記の構造式（a）、（b）、（c）及び（d）で $r^1$ 、 $r^2$ 、 $r^3$ 、 $r^4$ 、 $r^5$ 、 $r^6$ 、 $r^7$ 、 $r^8$ 、 $r^9$ 、 $r^{10}$ 、 $r^{11}$ 、 $r^{12}$ 、 $r^{13}$ 、 $r^{14}$ 、 $r^{15}$ 及び $r^{16}$ はそれぞれ独立的に水素原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基；または $C_1 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり； $f$ は4乃至8の正数である）；

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 及び $X^{12}$ はそれぞれ独立的に水素原子；ヒドロキシ基、ハロゲン原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基；または $C_6 - 40$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり； $G$ 、 $G'$ 及び $G''$ は、2個の転移金属を連結するもので、それぞれ独立的に化学式 $-YR^5$   $Y'$ —または $T^2 - YR^5$   $Y' - T^1$ に示し得るし（前記の式で $T^1$ と $T^2$ はそれぞれ独立的に水素原子； $C_1 - 20$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）； $Y$ 、 $Y'$ 、 $Y''$ 及び $Y'''$ は、それぞれ独立的に酸素原子、硫原子— $Nr^{17}$ または— $Pr^{18}$ であり（前記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ は水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立的に化学式 $R'$ 、 $R' - m - R''$ 、または

【0033】

【化21】



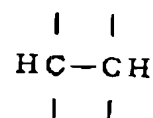
【0034】によって示され（前記式において $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 及び $R''''$ はそれぞれ独立的に $C_6 - 20$ の直鎖状のアルキル基または分枝鎖状のアルキル基； $C_3 - 20$ のシクロアルキル基または置換されたシクロアルキル基；または $C_6 - 40$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基であり； $r^{19}$ は水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）； $m$ は酸素原子、硫原子、— $Nr^{17}$ 、— $Pr^{18}$ または $Si r^{17} r^{18}$ であり（前

20

記において $r^{17}$ 及び $r^{18}$ は水素原子； $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基； $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）； $Q$ は窒素原子または— $Cr^{20}$ に示し（前記において $r^{20}$ は $C_1 - 10$ のアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基；または $C_6 - 20$ のアリル基、アルキルアリル基またはアリルアルキル基である）；そして $Z$ は炭素原子、珪素原子、ゲルマニウムまたは

【0035】

【化22】



【0036】である。

【0037】本発明のメタロセン触媒を製造するために用いられるメタロセン化合物は商業的に販売されている。もちろん、メタロセン化合物は公知の方法によって製造して使用され得る。メタロセン化合物は、シクロペンタジエニル基誘導体リガンドを、アルカリ金属またはアルカリ金属化合物と反応させて、アルカリ金属を含有する塩状態のリガンドを製造した後、酸によりよく離れるシリコン（ $Si$ ；Silicon）または酒石（ $Sn$ ；tin）化合物を導入させ、更に周期率表IV族の転移金属化合物を反応させて製造する。もし、前記メタロセン化合物の転移金属と結合する補助リガンド（ancillary ligand）をアルコキシ基、アルキル基またはその他の置換基を有する別の化合物に置換しようとする場合は、要望する当量ほどのアルコールやアルキル金属化合物を反応させて、要望する置換基に置換された化合物を得ることができる。かかるメタロセン化合物の製造方法は、本技術分野で通常の知識を有する者により容易に実施され得る。

【0038】前記のアルカリ金属またはアルカリ金属化合物としては、カリウム、ナトリウム、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、メチルリチウム、ナトリウムメトキシド及びナトリウムエトキシド等がこの代表的な例である。

【0039】周期率表IV族の転移金属化合物には、4塩化チタニウム（ $TiCl_4$ ）、4塩化ジルコニウム（ $ZrCl_4$ ）及び4塩化ハフニウム（ $HfCl_4$ ）がある。

【0040】前記の構造式（A）及び（B）の転移金属

化合物の代表的な例としては、下記のようなものがある：ペンタメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムトリクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、メチルサイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルサイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、メチルサイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、サイクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、サイクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド、サイクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、ペンタメチルサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、1, 2, 4-トリメチルサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、1, 2-ジメチルサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライド、メチルサイクロペンタジエニルメチルチタニウムモノクロライド、サイクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロライド、及びサイクロペンタジエニルジメチルチタニウムモノクロライド。

【0041】前記のメタロセン化合物と反応する前記構造式(C)、(D)または(E)に表示される2個以上の官能基を有する化合物の代表的な例としては下記のようなものがある：エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、(s) -

(+) - 1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-ブ

ロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、(R) - (-) - 1, 3-ブタンジオール、(S) - (+) - 1, 3-ブタンジオール、(±) - 1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、meso-2, 3-ブタンジオール、(2R, 3R) - (-) - 2, 3-ブタンジオール、(2S, 3S) - (+) - 2, 3-ブタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、ピナコル、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、(2R, 4R) - (-) - ペンタンジオール、(2S, 4S) - (+) - ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、(R) - (-) - 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、(±) - 1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、(±) - 1, 2-ドデカンジオール、シス-1, 2-シクロペンタンジオール、トランス-1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、トランス-1, 2-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 5-ジメチルシクロヘキサン-1, 4-ジオール、2, 5-イソプロピルシクロヘキサン-1, 4-ジオール、シス-1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、(+)-シス-p-メタン-3, 8-ジオール、(-)-トランス-p-メタン-3, 8-ジオール、(±)-トランス-1, 2-シクロヘプタンジオール、シス-1, 2-シクロオクタンジオール、トランス-1, 2-シクロオクタンジオール、1, 4-シクロオクタンジオール、シス-1, 5-シクロオクタンジオール、4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2</sup>, 6] -デカン、(1R, 2R, 3S, 5R) - (-) - ビナンジオール、1, 5-デカリンジオール、3-シクロヘキサン-1, 1-ジメタノール、(±) - トランス-2-シクロヘキサン-1, 4-ジオール、トランス-p-メント-6-エン-2, 8-ジオール、シス-3, 5-シクロヘキサジエン、5-ノボネン-2, 2-ジメタノール、(±) - (2-エンド, 3-エキソ) -バイシクロ[2. 2. 2] -オクト-5-エン-2, 3-ジメタノール、1, 1, 1-トリス(ヒドロキ

シメチル) エタン、(R) - (+) - 1, 2, 4-ブタ  
ントリオール、(S) - (-) - 1, 2, 4-ブタント  
リオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル) -  
1, 3-プロパンジオール、(±) - 1, 2, 3-トリ  
ヒドロキシヘキサン、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキ  
サン、エタノールアミン、2-ヒドロキシエチルヒドラ  
ジン、3-アミノ-1-プロパノール、DL-1-アミ  
ノ-2-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、  
(±) - 2-アミノ-1-ブタノール、5-アミノ-1  
-ペンタノール、DL-2-アミノ-1-ペンタノー  
ル、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-(2-アミノ  
エトキシ) エタノール、2-(メチルアミノ) エタノ  
ール、2-(エチルアミノ) エタノール、2-(プロピル  
アミノ) エタノール、4, 4'-イソプロピリデンジシ  
クロヘキサノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパ  
ノールアミン、2-(ブチルアミノ) エタノール、N-  
メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールア  
ミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノール  
アミン、トリイソプロパノールアミン、1-[N, N-  
ビス(2-ヒドロキシエチル) アミノ] - 2-プロパノ  
ール、カテコール、3-メチルカテコール、4-メチル  
カテコール、4-tert-ブチルカテコール、DL-  
3, 4-ジヒドロキシフェニルグリコール、3, 5-ジ  
イソプロピルカテコール、3, 5-ジ-tert-ブチ  
ルカテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノ  
ール、4-エチルレゾルシノール、4-ヘキシルレゾル  
シノール、4-ドデシルレゾルシノール、5-ペンチル  
レゾルシノール、5-ペンタデシルレゾルシノール、  
2, 5-ジメチルレゾルシノール、ヒドロキノン、メチ  
ルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,  
3-ジメチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブ  
チルヒドロキノン、2, 5-ビス(1, 1, 3, 3-テ  
トラメチルブチル) ヒドロキノン、トリメチルヒドロキ  
ノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒ  
ドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレ  
ン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒド  
ロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、  
2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキ  
シナフタレン、ビス(2-ヒドロキシフェニル) メタ  
ン、(±) - ヒドロベンゾイン、meso-ヒドロベン  
ゾイン、(R, R) - (+) - ヒドロベンゾイン、  
(S, S) - (-) - ヒドロベンゾイン、ベンゾピナコ  
ール、1, 4-ベンゼンジメタノール、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  
 $\alpha'$  - テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール、  
1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ  
ナフタレン、2, 2-バイフェニルジメタノール、3-  
(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ  
ニル) - 1-プロパノール、(±) - 1-フェニル-  
1, 2-エタンジオール、(S) - (+) - 1-フェニ  
ル-1, 2-エタンジオール、(R) - (-) - 1-フ

エニル-1, 2-エタンジオール、(R) - (+) -  
1, 1, 2-トリフェニル-1, 2-エタンジオール、  
4, 4'-バイフェノール、フェニルヒドロキノン、ビ  
ス(4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4'-イソ  
プロピリデンジフェノール、4, 4' - (1, 4-ジイ  
ソプロピリデン) ジフェノール、4, 4' - (ヘキサフ  
ルオロイソプロピリデン) ジフェノール、4, 4' -  
(1, 4-フェニレンジイソプロピリデン) ビスフェノ  
ール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェ  
ニル) プロパン、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフ  
ェニル) エタン、meso-ヘキセストロール、1, 2  
-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、  
1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、  
1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオ  
ール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタ  
ンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカ  
プトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、  
3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-  
1, 2-プロパンジオール、2, 3-ジメルカプト-1  
-プロパノール、ジチオトレイトール、ジチオエリトリ  
トール、2-メルカプトエチルエーテル、1, 4-ジチ  
アン-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-  
ジヒドロキシ-1, 4-ジチアン、1, 5, 9, 13-  
テトラチアシクロヘキサデカン-3, 11-ジオール、  
1, 5, 9, 13, 17, 21-ヘキサチアシクロコサ  
ン-3, 11, 19-トリオール、エチレンジアミン、  
1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパ  
ン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-  
メチルプロパン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-  
ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、2, 5  
-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、1, 9-ジア  
ミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジ  
アミノドデカン、スペルミジン、4, 4' - メチレンビ  
ス(シクロヘキシルアミン)、4, 4' - メチレンビス  
(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1, 4-ジアミ  
ノシクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサンビス(メチ  
ルアミン)、1, 8-ジアミノ-p-メタン、4, 4'  
-トリメチレンジピペリジン、2-ピペリジンエタノ  
ール、3-ピペリジンエタノール、4-ヒドロキシピペリ  
ジン、4, 4' - トリメチレンビス(1-ピペリジンエ  
タノール)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペ  
リジノール、ピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジ  
ン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル) ピペラジ  
ン、ホモピペラジン、1, 4, 7-トリアザシクロノナ  
ン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン、サイクレ  
ン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカ  
ン、1, 4, 8, 12-テトラアザシクロテトラデカ  
ン、2-アニリノエタノール、N-フェニルジエタノ  
ールアミン、3-アミノフェノール、3-アミノチオフェ  
ノール、4, 4' - エチレンジアニリン、3, 3' - メ

チレンジアニリン、4, 4'-メチレンジアニリン、4-アミノフェニルエーテル、4-アミノフェノール、4-アミノペンチルアルコール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、2, 7-ジアミノフルオレン、N, N'-ジベンジルエチレンジアミン、(±)-シネプリン及び4-ヒドロキシ-4-フェニルピペリジン、1, 3-ビス(フェニルフォスフィノ)プロパン、1, 2-ビス(フォスフィノ)ベンゼン及び1, 2-ビス(フォスフィノ)エタン。

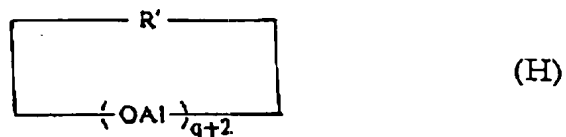
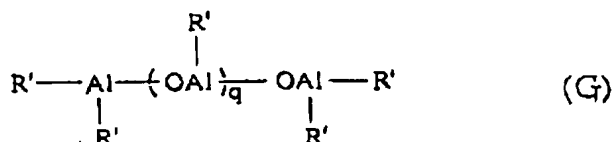
【0042】本発明でメタロセン化合物と2個以上の官能基を有する化合物を有機溶媒下で反応させる場合において、メタロセン化合物中の転移金属：2個以上の官能基を有する化合物のモル比が1：0.01-1：1000の範囲であり、反応温度は-80℃乃至300℃の範囲であり、有機溶媒と反応物との重さ比は0.1：1-1000：1の範囲で反応させて製造され、より望ましくは転移金属：2個以上の官能基を有する化合物のモル比が1：0.1-1：20の範囲であり、反応温度は0℃-150℃の範囲であり、有機溶媒と反応物との重さ比は1：1-100：1の範囲が好ましい。

【0043】本発明のメタロセン触媒は、助触媒と共にポリスチレン系、特に、シンジオタクチック構造体及びポリオレフィンを重合するために用いられる。

【0044】助触媒としては有機金属化合物を使用するか、非配位リウイス酸(non-coordinated Lewis acid)とアルキルアルミニウムの混合物を共に用いる。ここにおいて用いられ得る有機金属化合物には、アルキルアルミニウムオキサンまたは有機アルミニウム化合物とがある。前記のアルキルアルミニウムオキシンの代表的な例としては、メチルアルミニウムオキサン(methylaluminoxane; MAO)及び改質されたメチルアルミニウムオキサン(modified methylaluminumoxane; MMAO)があり、前記の有機アルミニウム化合物の例としては、下記の構造式(F)に表示される単位を有しているアルミニウムオキサンがあり、これらは下記の構造式(G)に表示される鎖状のアルミニウムオキサンと、下記の構造式(H)に表示される環状のアルミニウムオキサンとがある。

【0045】

【化23】



【0046】前記の構造式(F)、(G)及び(H)において、R'は水素原子；C<sub>1</sub>-<sub>10</sub>の直鎖状のアルキル基及び分枝鎖状のアルキル基；C<sub>3</sub>-<sub>20</sub>のシクロアルキル基及び置換されたシクロアルキル基；及びC<sub>6</sub>-<sub>20</sub>のアリル基、アルキルアリル基及びアリルアルキル基からなる群から選択されるし、qは0-100の正数である。

【0047】前記の新規メタロセン触媒と助触媒の有機金属化合物を用いることにおいて、本発明の新規メタロセン触媒成分と助触媒の有機金属化合物の成分比率は、通常的に有機金属化合物の成分中のアルミニウムと新規メタロセン触媒成分中のIV族転移金属との比は、即ちアルミニウム：転移金属(例：チタン、ジルコニウム、ハフニウム)のモル比として、1：1乃至1×10<sup>6</sup>：1であり、より望ましくは10：1乃至1×10<sup>4</sup>：1の範囲が好ましい。

【0048】助触媒に用いられる非配位リウイス酸(non-coordinated Lewis acid)とアルキルアルミニウム(alkyl aluminium)の混合物の中の非配位リウイス酸としては、N, N'-ジメチルアニリンニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及びフェロセリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートとがあり、アルキルアルミニウムにはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリ(n-ブチル)アルミニウム、トリ(n-プロピル)アルミニウム及びトリイソプロピルアルミニウムとがある。

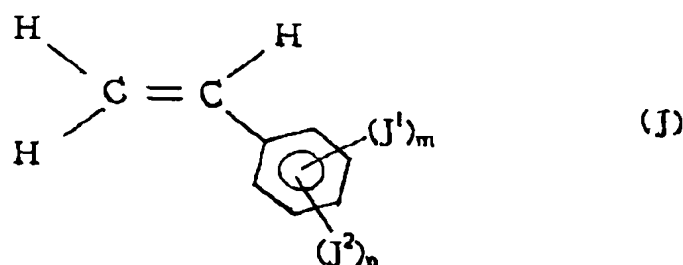
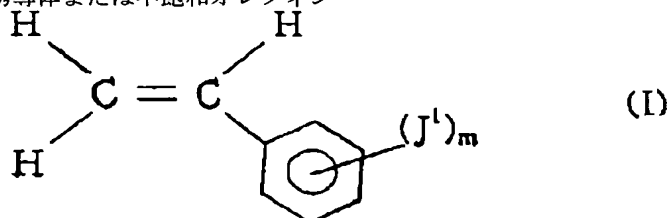
【0049】本発明の触媒システムにおいて非リウイス酸：転移金属のモル比は、0.1：1-20：1の範囲が好ましく、アルキルアルミニウム：触媒成分中の転



移金属のモル比は、1 : 1-3000 : 1の範囲が望ましく、50 : 1-1000 : 1の範囲がより望ましい。

【0050】本発明の触媒システムを用いて、スチレン系またはオレフィン系を重合するための重合温度は、0-140℃が望ましく、30-100℃がより望ましい。

【0051】本発明の触媒システムを用いて重合するモノマーはスチレン、その誘導体または不飽和オレフィン



【0054】前記式 (I) で  $J^1$  は水素原子；ハロゲン原子；または炭素原子、酸素原子、シリコン原子、リン原子、硫原子、セレンウムまたは碲原子を少なくとも1つ以上含む置換基を示しているし、 $m$  は1乃至3の正数であり、 $m$  が2または3である場合は、それぞれ独立に別の置換基を有することができる。

【0055】前記式 (J) で  $J^1$  は前記式 (I) で定義したものと同一であり、 $J^2$  は不飽和結合を少なくとも1個以上有する炭素原子2-10個から構成された置換基であり、 $m$  は1から3までの正数であり、 $n$  は1または2であり、 $m$  が2以上、 $n$  が2の場合はそれぞれ独立に別の置換基を有することができる。

【0056】前記構造式 (I) を有する化合物らの詳細な例としては、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、ハロゲン置換アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ビニルバイフェニル、ビニルフェニルナフタレン、ビニルフェニルアントラセン、ビニルフェニルピレン、トリアルキルシリルビニルバイフェニル、トリアルキルステニバイフェニル、アルキルシリルスチレン、カルボキシメチルスチレン、アルキルエステルスチレン、ビニルベンゼンスルホン酸エステル、ビニルベンジルジアルコキシフォスフェート等がある。

【0057】アルキルスチレンにはスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン等があり、ハロゲン化スチレンにはクロロスチレ

であり、該モノマーを単独重合または2種以上の該モノマーの共重合ができる。

【0052】本発明の触媒システムを用いて重合されるスチレン系及びスチレン系誘導体の構造は、下記的一般式 (I) 及び (J) に表示され得る：

【0053】

【化24】

ン、プロモスチレン、フルオロスチレン等があり、ハロゲン置換アルキルスチレンにはクロロメチルスチレン、プロモメチルスチレン、フルオロメチルスチレン等があり、アルコキシスチレンにはメトキシスチレン、エトキシスチレン、ブトキシスチレン等があり、ビニルバイフェニルには4-ビニルバイフェニル、3-ビニルバイフェニル、2-ビニルバイフェニル等があり、ビニルフェニルナフタレンには1-(4-ビニルバイフェニルナフタレン)、2-(4-ビニルバイフェニルナフタレン)、1-(3-ビニルバイフェニルナフタレン)、2-(3-ビニルバイフェニルナフタレン)、1-(2-ビニルバイフェニルナフタレン) 等があり、ビニルフェニルアントラセンには1-(4-ビニルフェニル) アントラセン、2-(4-ビニルフェニル) アントラセン、9-(4-ビニルフェニル) アントラセン、1-(3-ビニルフェニル) アントラセン、9-(3-ビニルフェニル) アントラセン、1-(2-ビニルフェニル) アントラセン等があり、ビニルフェニルピレンには1-(4-ビニルフェニル) ピレン、2-(4-ビニルフェニル) ピレン、1-(3-ビニルフェニル) ピレン、2-(3-ビニルフェニル) ピレン、1-(2-ビニルフェニル) ピレン、2-(2-ビニルフェニル) ピレン等があり、トリアルキルシリルビニルバイフェニルには4-ビニル-4-トリメチルシリルバイフェニル等があり、トリアルキルステニバイフェニルには4-ビニル-4-トリメチルビニルバイフェニル等があり、アルキルシリ

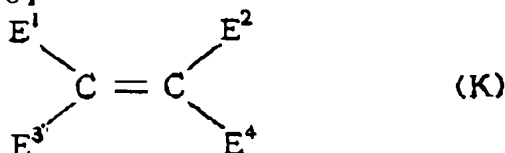
ルスチレンにはp-トリメチルシリルスチレン、m-トリメチルシリルスチレン、o-トリメチルシリルスチレン、p-トリエチルシリルスチレン、m-トリエチルシリルスチレン、o-トリエチルシリルスチレン等がある。

【0058】前記の構造式(J)を有する化合物らの詳細な例としては、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン等のようなジビニルベンゼン；トリビニルベンゼン；及びp-アイルスチレン、m-アイルスチレン等のようなアイルスチレンがある。

【0059】また、本発明の触媒を用いて重合される不飽和オレフィン(ethylenically unsaturated monomer)の構造は、下記(構造式(K))に表現され得る：

【0060】

【化25】



【0061】前記式で $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 及び $E^4$ はそれぞれ独立的に水素原子；ハロゲン原子；炭素原子、酸素原子、シリコン原子、リン原子、硫原子、セレンウムまたは酒石原子を少なくとも1個以上含む置換基を示し、 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 及び $E^4$ はそれぞれ独立的に別の置換基を有することができる。

【0062】前記の構造式(K)を有する化合物の例には $\alpha$ -オレフィン、シクリックオレフィン、ジエン、ビニルケトン、アクロレイン(acrolein)、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、ビニルアセテート等

がある。

【0063】 $\alpha$ -オレフィンにはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オキテン等があり、シクリックオレフィンにはシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、ノールボネン等があり、ジエンには1,3-ブタジエン、イソプレン、1-エトキシ-1,3-ブタジエン、クロロブレン等があり、ビニルケトンにはメチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、エチルビニルケトン、n-プロピルビニルケトン等があり、アクロレインにはアクロレイン、メタクロレイン等があり、アクリロニトリルにはビニリデンシアナイド、メトキシアクリロニトリル、フェニルアクリロニトリル等があり、アクリルアミドにはN-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等があり、アクリル酸にはアリルアクリレート、イソプロピルアクリレート、エチルアクリレート、アクリル酸クロライド等があり、ビニルアセテートにはビニルアセテート、ビニルチオアセテート等がある。

【0064】本発明による触媒システムにスチレン、スチレン誘導体または不飽和オレフィンとからなる群から選択されたモノマーを接触させて重合体を製造する。モノマー、助触媒及び本発明によるメタロセン触媒を順位重合反応器に添加させ得る。またメタロセン化合物と2個以上の官能基を有する化合物を重合反応器で反応させた後、助触媒とモノマーを重合反応器に順に添加させることもできる。またメタロセン化合物と2個以上の官能基を有する化合物を、モノマーが入れてある重合反応器で反応させた後、助触媒を重合反応器に添加させ得る。また、助触媒が存在する反応器で、メタロセン化合物と2個以上の官能基を有する化合物とを反応させて、その結果生成された溶液を熟成させて、前記の熟成された溶液をモノマーが充填された重合反応器に添加して重合することもできる。前記溶液の熟成は、0-150℃の温度で1-60分間行うことが好ましい。スチレン、スチレン誘導体、不飽和オレフィン及びこれらの混合物からなる群から選択されたモノマーの共重合も前記の重合方法と同様に遂行することができる。

【0065】本発明の新規メタロセン触媒は下記の実施例により更に明確に理解され得るし、下記の実施例は本発明の例示の目的に過ぎないし、発明の領域を制限しようとするものではない。

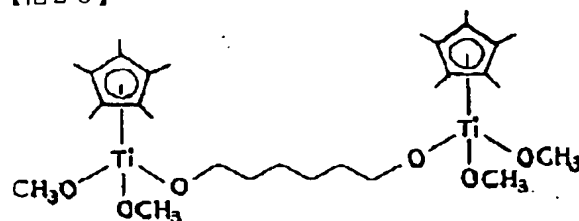
【0066】

【実施例】実施例1-18：触媒合成

実施例1：触媒1

【0067】

【化26】



【0068】カリウム(Potassium) 126mmol (4.93g)を重さを測ってプラスコに入れた後、THF(Tetrahydrofuran) (150ml)を入れた。それから反応容器の温度を0℃に低めた後、Cp\* (1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene) 126mmol (17.17g)を徐々に加えた後、反応温度を高めて還流(reflux)させた。反応が進行されつつ、底に溶けない白色の固体が沈んだ。固体が沈み始めてから約1時間にかけて更に還流(reflux)させた後還流を中断し、更に温度を0℃に低めた後、クロロトリメチルシラン(chlorotrimethylsilane) 130mmol (14.12g)を注射器で徐々に加えた。以降2時間攪拌した後、セラライト(celite)を通してろ過(filter)して、淡黄色を帯びた清い溶液が得られ、さらに0.1torr程度の減圧下で溶媒(THF)を除去して、Cp\* 1(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene)

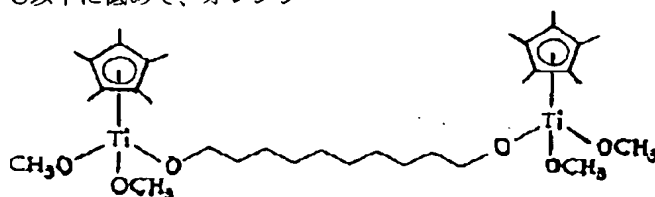
にトリメチルシラン(trimethylsilane)が付いた化合物を90%の収率で得た。この化合物88.9mmol(18.5g)をトルエン(50ml)と混合し、 $\text{TiCl}_4$  88.9mmol(16.86g)とトルエン(200ml)が混ざっているフラスコに徐々に加えた。この赤い溶液を2時間にかけて攪拌した後、減圧下でトルエンを除去してから、*n*-ペンタンや*n*-ヘキサンで洗ってよく乾燥させて、要望する典型的なメタロセンの一種である  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  を95%の収率で得た。この化合物20mmol(5.79g)をフラスコに入れて、THF(100ml)を加えて溶かした。別のフラスコにメタノール40mmol(1.28g)を入れてTHF(100ml)で溶かした後、反応容器の温度を $-78^\circ\text{C}$ に低めた。該容器にトリエチルアミン41mmol(4.15g)を注射器で加えた後、約30分間その温度で攪拌した後、 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  がTHF 100mlに溶けている溶液を、メタノールとトリエチルアミンがTHF(100ml)に溶けている溶液に徐々に添加した。添加が終わると、徐々に反応容器の温度を常温に高めた。以降12時間程度常温で反応させた後、減圧下でTHFを除去し、ヘキサン100mlを加えて30分間攪拌し、セライトを通してろ過して黄色の溶液が得られ、またこの黄色の溶液が入れている反応容器の温度を $-25^\circ\text{C}$ 以下に低めて、オレンジ

色の固体が析出され、該固体を溶媒であるヘキサンと分離し、オレンジ色の固体を減圧下でよく乾燥させて、 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  触媒中の2個の $-\text{Cl}$ が2個の $-\text{OCH}_3$ に置換された $\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{OCH}_3)_2$ 触媒を75%の収率で得た。該化合物10mmol(2.8g)をフラスコに入れてTHF 100mlを加えて溶かした。別のフラスコに1,6-ヘキサンジオール5mmol(0.591g)を入れてTHF 100mlに溶かした後、反応容器の温度を $-78^\circ\text{C}$ に低めた。該容器にトリエチルアミン11mmol(1.11g)を注射器で加えた後、約30分間その温度で攪拌した後、 $\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{OCH}_3)_2$  がTHF 100mlに溶けている溶液を、1,6-ヘキサンジオールとトリエチルアミンTHF 100mlに溶けている溶液に徐々に添加した。添加が終わると、徐々に反応容器の温度を常温に高めた。以降12時間程度常温で反応させた後、減圧下でTHFを除去し、ヘキサン100mlを加えて30分間攪拌し、セライトを通してろ過して黄色の溶液を得、さらに減圧下でヘキサンを除去して触媒1を78%の収率で得た。

【0069】実施例2：触媒2

【0070】

【化27】

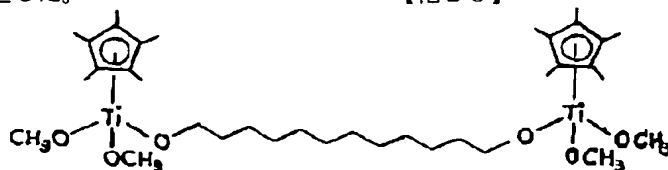


【0071】1,6-ヘキサンジオールの代わりに1,10-デカンジオールを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒2を製造した。

【0072】実施例3：触媒3

【0073】

【化28】

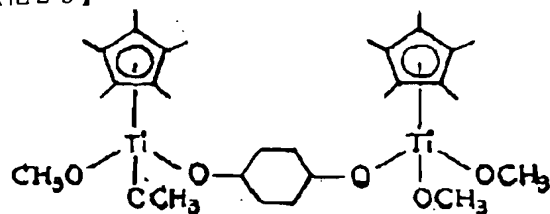


【0074】1,6-ヘキサンジオールの代わりに1,12-ドデカンジオールを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒3を製造した。

【0075】実施例4：触媒4

【0076】

【化29】



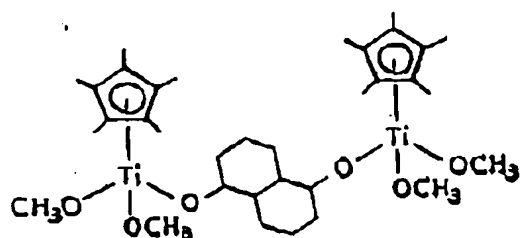
【0077】1,6-ヘキサンジオールの代わりに1,4-サイクロヘキサンジオールを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒4を製造した。

【0078】実施例5：触媒5

【0079】

【化30】

33



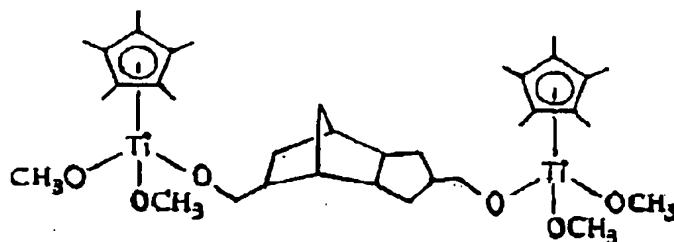
【0080】 1, 6-ヘキサンジオール代わりに1, 4-デカリンジオール(1,4-decalindiol)を使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒5を製造した。

【0081】 実施例6：触媒6

【0082】

【化31】

34

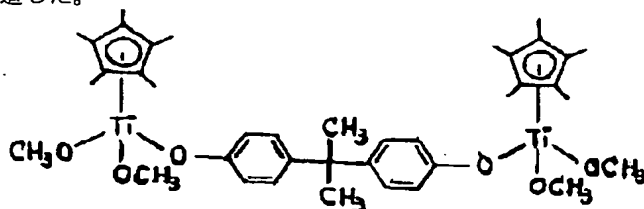


【0083】 1, 6-ヘキサンジオール代わりに4, 8-ビス (ハイドロキシメチル) トリサイクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカンを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒6を製造した。

【0084】 実施例7：触媒7

【0085】

【化32】

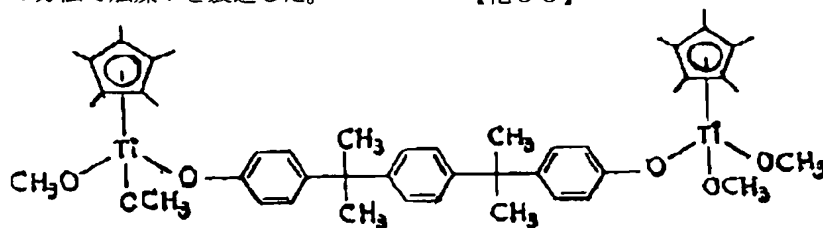


【0086】 1, 6-ヘキサンジオール代わりに4, 4'-イソプロピリデンジフェノールを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒7を製造した。

【0087】 実施例8：触媒8

【0088】

【化33】



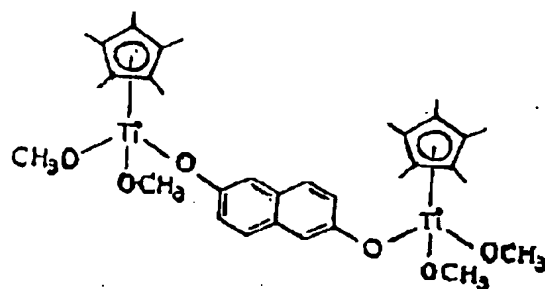
【0089】 1, 6-ヘキサンジオール代わりに4, 4'-(1, 4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノールを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒8を製造した。

【0090】 実施例9：触媒9

【0091】

【化34】

40



【0092】 1, 6-ヘキサンジオール代わりに2, 6-ジハイドロキシナフタレンを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒9を製造した。

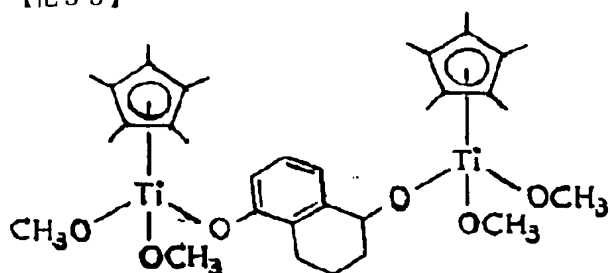
【0093】 実施例10：触媒10

【0094】

50

35

【化 35】

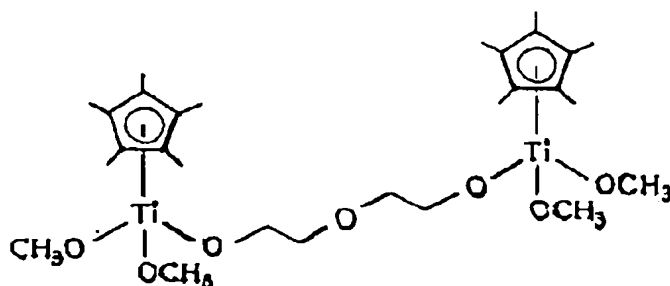


【0095】1, 6-ヘキサジオールの代わりに1, 5-ジヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンを使用すること以外は、実施例1と同一の方法で触媒10を製造した。

【0096】実施例11：触媒11

【0097】

【化 36】

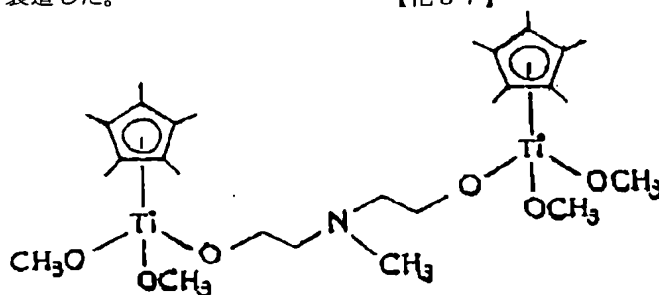


【0098】1, 6-ヘキサジオールの代わりにジ  
(エチレングリコール)を使用すること以外は、実施例 20  
1と同一の方法で触媒11を製造した。

【0099】実施例12：触媒12

【0100】

【化 37】



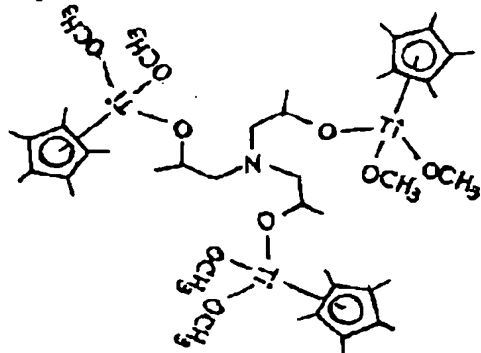
30

【0101】1, 6-ヘキサジオールの代わりにN-  
メチルジエタノールアミンを使用すること以外は、実施  
例1と同一の方法で触媒12を製造した。

【0102】実施例13：触媒13

【0103】

【化 38】



【0104】1, 6-ヘキサジオールの代わりに、ト  
リイソプロパノールアミンを使用し、Cp\*Ti (OC  
H3)2 Cl 1当量である時、トリイソプロパノールア

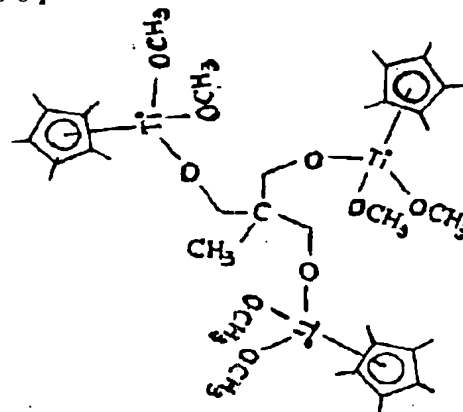
50

ミン1/3当量を使用すること以外は、実施例1と同一  
の方法で触媒13を製造した。

【0105】実施例14：触媒14

【0106】

【化 39】



40

【0107】1, 6-ヘキサジオールの代わりに、  
1, 1, 1-トリ (ヒドロキシメチル) エタンを使用  
し、Cp\*Ti (OCH3)2 Cl 1当量である時、

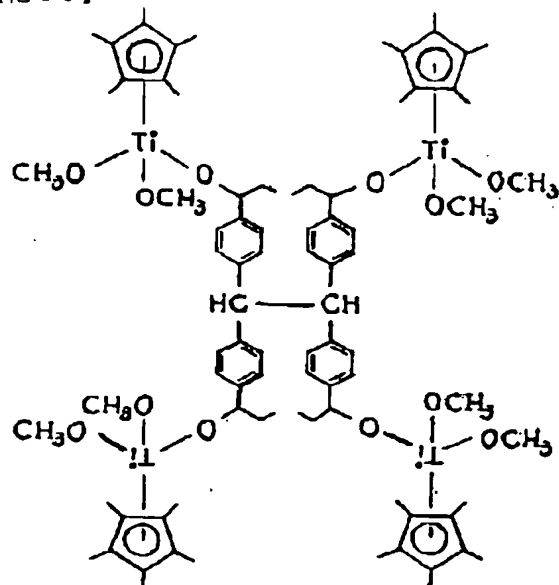
37

1, 1, 1-トリ (ハイドロキシメチル) エタン 1/3 当量を使用すること以外は、実施例 1 と同一の方法で触媒 14 を製造した。

【0108】実施例 15 : 触媒 15

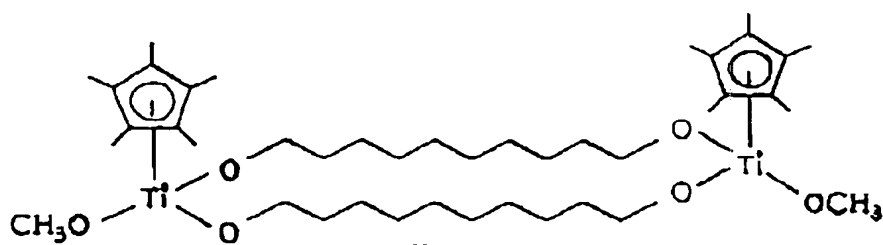
【0109】

【化 40】



10

20



30

【0113】前記の実施例 1 と同一の方法により  $Cp^*TiCl_3$  を製造した後、該化合物 20 mmol (5.79 g) をフラスコに入れて、THF 100 ml を加えて溶かした。別のフラスコにメタノール 20 mmol (0.64 g) を入れて THF 100 ml で溶かした後、反応容器の温度を  $-78^\circ C$  に低めた。該容器にトリエチルアミン 21 mmol (2.08 g) を注射器で加えた後、約 30 分間その温度で攪拌した後、 $Cp^*TiCl_3$  が THF 100 ml に溶けている溶液をメタノールとトリエチルアミンが THF 100 ml に溶けている溶液に徐々に添加した。添加が終わると、徐々に反応容器の温度を常温に高めた。以降 12 時間程度常温で反応させた後、減圧下で THF を除去し、ヘキサン 100 ml を加えて 30 分間攪拌し、セライトを通してろ過するとオレンジ色の溶液が得られ、また該オレンジ色の溶液が入れている反応容器の温度を  $-25^\circ C$  以下に低めるとオレンジ色の固体が析出され、該固体を溶媒のヘキサンと分離し、オレンジ色の固体を減圧下でよく乾燥させて、 $Cp^*TiCl_3$  触媒中の 1 個の  $-Cl$  が 1 個の  $-OCH_3$  に置換された  $Cp$

40

50

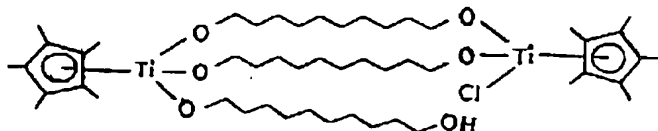
38

【0110】1, 6-ヘキサジオールの代わりに、テトラフェニルオルエタングリシジルエーテルと、ブロム化メチルマグネシウムの反応生成物であるテトラオール (tetraol) 化合物を使用し、また  $Cp^*Ti(OCH_3)_2Cl$  が 1 当量である時、テトラオール化合物 1/4 当量を使用すること以外は、実施例 1 と同一の方法で触媒 15 を製造した。

【0111】実施例 16 : 触媒 16

【0112】

【化 41】

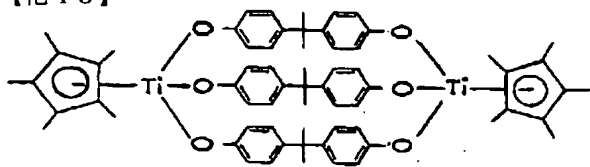


【0116】前記の実施例1と同一の方法によりCp\*TiCl<sub>3</sub>を製造した後、該化合物20mmol(5.79g)をフラスコに入れて、トルエン100mlを加えて溶かした。別のフラスコに1,10-デカンジオール30mmol(5.23g)を入れてトルエン100mlで希釈させた後、該容器にトリエチルアミン51mmol(5.16g)を注射器で加えた後、約10分間常温で攪拌した後、Cp\*TiCl<sub>3</sub>がトルエン100mlに溶けている溶液を、1,10-デカンジオールとトリエチルアミンがトルエン100mlに希釈されている溶液に徐々に添加した。約1時間程度常温で攪拌し、温度を70℃に上げて8時間程度更に攪拌した後セライトを通してろ過すると、黄色の溶液が得られる。該溶液を減圧下でトルエンを除去した後よく乾燥させて黄色の固体形態の前記触媒17を80%の収率で得た。

【0117】実施例18：触媒18

【0118】

【化43】



【0119】前記の実施例1と同一の方法でCp\*TiCl<sub>3</sub>を製造した後、該化合物20mmol(5.79g)をフラスコに入れて、トルエン100mlを加えて溶かした。別のフラスコに4,4'-イソプロピリデンジフェノール30mmol(6.849g)を入れて、トルエン100mlで希釈させた後、該容器にトリエチルアミン61mmol(6.17g)を注射器で加えた後、約10分間常温で攪拌した後、-78℃でCp\*TiCl<sub>3</sub>がトルエン100mlに溶けている溶液を、4,4'-イソプロピ

リデンジフェノールとトリエチルアミンがトルエン100mlに希釈されている溶液に徐々に添加した。以降温度を徐々に常温に上げた後、常温で約15時間程度常温で攪拌し、セライトを通してろ過して固体を除去すると、黄色の溶液が得られる。該溶液を減圧下でトルエンを除去した後よく乾燥させて、オレンジ色の固体形態の前記の触媒18を82%の収率で得た。

【0120】実施例19：スチレン重合(溶液重合)

実施例1-18において製造された新規のメタロセン触媒(触媒1-18)を使用してスチレン重合を実施した。ここでは、触媒濃度(チタニウムの濃度)を $4 \times 10^{-6}$ mol、スチレンモノマー5cc、トルエン80cc、改質されたメチルアルミニウムオキサン(modified methylaluminoxane)に含まれているアルミニウム濃度を $1 \times 10^{-3}$ mol、反応器内部の温度を70℃に合わせた後、30分間重合した。

【0121】スチレン重合は、外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトルエン(80cc)を添加した後、精製したスチレン(5cc)を添加し、助触媒の改質されたメチルアルミニウムオキサン(アルミニウムの濃度= $4 \times 10^{-3}$ mol)を投入して十分に攪拌した後、必要量の触媒(チタニウムの濃度= $4 \times 10^{-6}$ mol)を注入して重合を開始させた。一定時間後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌してからろ過した後、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られたポリスチレンの物性を表1に示した。

【0122】

【表1】

触媒 (実施例)	収 率 (g)	活 性 Kg-PS/ [Ti][St]hr	立体規則性 (%)	分子量 ( $\times 10^3$ )	分子量 分布	溶融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
触媒 1	1.95	22342	97	232	2.54	271
触媒 2	1.97	22571	98	245	2.31	271
触媒 3	1.97	22571	98	240	2.21	271
触媒 4	1.86	22456	97	210	2.13	270
触媒 5	1.93	22113	96	215	2.16	270
触媒 6	1.84	22227	97	205	2.21	271
触媒 7	1.87	21425	98	234	2.10	271
触媒 8	1.91	21884	98	235	2.04	270
触媒 9	1.90	21769	97	241	2.05	271
触媒 10	1.85	22342	88	243	2.03	270
触媒 11	1.30	14896	95	156	3.01	270
触媒 12	1.42	16269	95	158	3.02	269
触媒 13	1.65	18905	96	210	2.50	270
触媒 14	1.60	18332	96	208	2.30	271
触媒 15	1.35	15467	95	154	3.01	269
触媒 16	2.01	23029	97	246	2.30	271
触媒 17	2.81	32195	99	285	1.98	271
触媒 18	3.02	34601	99	231	2.01	271

【0123】実施例20：スチレン重合（塊状重合）  
実施例1-18において製造された新規のメタロセン触媒中の幾種かのものを選択してスチレン重合を実施した。ここでは、触媒濃度（チタニウムの濃度）を $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 、スチレンモノマー200cc、トリイソブチルアルミニウム濃度を $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 、改質されたメチルアルミニウムオキサンに含まれているアルミニウム濃度を $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、反応器内部の温度を

70 $^{\circ}\text{C}$ に合わせた後、1時間にかけて重合した。  
【0124】スチレン重合は、外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したスチ

レン（200cc）を添加した後、トリイソブチルアルミニウム（ $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ）を入れて、助触媒のメチルアルミニウムオキサン（Alの濃度= $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ）を投入して十分に攪拌した後、必要量の触媒（チタニウムの濃度= $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ）を注入して重合を開始させた。一定時間後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を、塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌してからろ過した後、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られたポリスチレンの物性を表2に示した。

【0125】

【表2】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活 性 Kg-PS/ [Ti]hr	立体規則性 (%)	分子量 ( $\times 10^3$ )	分子量 分布	溶融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
触媒 2	110	4200	95	430	2.34	271
触媒 4	112	4276	95	421	2.31	271
触媒 9	115	4391	96	405	2.21	271
触媒 16	128	4887	97	540	2.13	272
触媒 18	138	5269	99	534	2.21	273

【0126】実施例21：一反応器内における触媒製造及びスチレンの溶液重合

外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトルエン（40ml）を添加し、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド〔Cp\*Ti

i3〕 $4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ （1.16mg）をトルエン（20ml）に希釈させて入れた後、ここで1,10-デカンジオール $6 \times 10^{-6} \text{ mol}$ （1.05mg）とトリエチルアミン $11 \times 10^{-6} \text{ mol}$ （1.02mg）をトルエン（20ml）に希釈させた溶液を入れる。常温で1時間攪拌した後、温度を70 $^{\circ}\text{C}$ に合わせて、助触媒のメチルアルミニウムオキサン（Alの濃度= $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ）を投入し



て、精製したスチレン（5 cc）を添加して重合を開始させた。一定時間（30分）後、少量のメタノールを入れて重合を終結させた。得られた混合物を塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌してからろ過した後、得られた重合体を真空乾燥し

た。重合して得られたポリスチレンの物性を下記の表3に示した。

【0127】

【表3】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活性 kg·PS/ [Ti]hr	立体規則性 (%)	溶融点 (℃)
触媒 2 1	2.78	31852	96	271

10

【0128】実施例22：一反応器内における触媒製造及びポリスチレン塊状重合

外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したスチレン（150 cc）を添加し、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド  $[Cp^*TiCl_3]$   $1.5 \times 10^{-5}$  mol（4.34 mg）を、精製したスチレン（20 cc）に希釈させて入れた後、ここに1, 10-デカンジオール  $2.25 \times 10^{-5}$  mol（3.92 mg）とトリエチルアミン  $3.75 \times 10^{-5}$  mol（3.79 mg）を、精製したスチレン（30 cc）に希釈させた溶液を入れる。常温で1時間攪拌した後、温度を70℃に合わせ、トリイソブチルアルミニウムオキサン（ $1.2 \times 10^{-2}$  mol）と助触媒のメチルアルミニウムオキサン（Alの濃度 =  $1.5 \times 10^{-3}$  mol）を投入して重合を開始させた。一定時間（1時間）後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を、塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌し、ろ過した後、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られたポリスチレンの物性を下記の表4に示した。

20

30

【0129】

【表4】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活性 kg·PS/ [Ti]hr	立体規則性 (%)
触媒 2 2	135	5155	99

40

【0130】実施例23：スチレン溶液重合方法の変更（I）

外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトルエン（40 cc）を添加し、メタロセン触媒にペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド  $[Cp^*TiCl_3]$  または、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド  $[Cp^*Ti(OMe)Cl_2]$ 、またはペンタメチルシクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド  $[Cp^*Ti(OMe)_2Cl]$   $4 \times 10^{-6}$  mol をトルエン（20 ml）に希釈させて入れた後、この化合物に下記の表5に示した2個以上の官能基を有する化合物とトリエチルアミンをトルエン（20 ml）に希釈させた溶液を入れる。常温で1時間攪拌した後、温度を70℃に合わせ、助触媒のメチルアルミニウムオキサン（Alの濃度 =  $1 \times 10^{-3}$  mol）を投入し、精製したスチレン（5 cc）を添加して重合を開始させた。一定時間（30分）後、少量のメタノールを入れて重合を終結させた。得られた混合物を塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得て、メタノールで洗滌し、ろ過した後、得られた重合体を真空乾燥した。得られたポリスチレンの物性を下記の表5に示した。

【0131】

【表5】

メタロセン 触媒 (mol)	2個以上の 官能基を有する 化合物(mol)	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> のモル数 (mol)	収 率 (g)	活性 Kg. PS/ [Ti][St]hr	立体 規則性 (%)
Cp*Ti(OMe) <sub>2</sub> Cl (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (2×10 <sup>-6</sup> mol)	4×10 <sup>-6</sup>	1.71	19610	97
Cp*Ti(OMe)Cl <sub>2</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (4×10 <sup>-6</sup> mol)	8×10 <sup>-6</sup>	1.76	20183	97
Cp*TiCl <sub>3</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (6×10 <sup>-6</sup> mol)	12×10 <sup>-6</sup>	2.10	24083	98
Cp*TiCl <sub>3</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	4,4'- Isopropylidene- diphenol (6×10 <sup>-6</sup> mol)	12×10 <sup>-6</sup>	2.52	28899	98

### 【0132】実施例24：スチレン溶液重合方法の変更 (II)

外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトルエン(40cc)を添加し、精製されたスチレン(5cc)を添加した。メタロセン触媒に  
20 ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド [Cp\*TiCl<sub>3</sub>]、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタニウムジクロライド [Cp\*Ti(OMe)Cl<sub>2</sub>]、またはペンタメチルシクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド [Cp\*Ti(OMe)<sub>2</sub>Cl] 4×10<sup>-6</sup>mol をトルエン

(20ml) に希釈させて入れた後、この化合物に下記の表6に示した2個以上の官能基を有する化合物とトリエチルアミンをトルエン(20ml)に希釈させた溶液を入れる。常温で1時間攪拌した後、温度を70℃に合わせ、助触媒のメチルアルミニウムオキサン(A1の濃度=1×10<sup>-3</sup>mol)を投入して重合を開始させた。一定時間(30分)後、少量のメタノールを入れて重合を終結させた。得られた混合物を、塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得て、メタノールで洗滌しろ過した後、得られた重合体を乾燥した。得られたポリスチレンの物性を下記の表6に示した。

### 【0133】

【表6】

メタロセン 触媒 (mol)	2個以上の 官能基を有する 化合物(mol)	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> のモル数 (mol)	収 率 (g)	活性 Kg. PS/ [Ti][St]hr	立体 規則性 (%)
Cp*Ti(OMe) <sub>2</sub> Cl (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (2×10 <sup>-6</sup> mol)	4×10 <sup>-6</sup>	1.65	18922	97
Cp*Ti(OMe)Cl <sub>2</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (4×10 <sup>-6</sup> mol)	8×10 <sup>-6</sup>	1.71	19610	97
Cp*TiCl <sub>3</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	1,10-Decandiol (6×10 <sup>-6</sup> mol)	12×10 <sup>-6</sup>	2.01	23050	98
Cp*TiCl <sub>3</sub> (4×10 <sup>-6</sup> mol)	4,4'- Isopropylidene- diphenol (6×10 <sup>-6</sup> mol)	12×10 <sup>-6</sup>	2.34	26835	98

### 【0134】実施例25：スチレン溶液重合方法の変更 (III)

外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器1に精製したトルエン(40cc)を添加し、精製されたスチレン(5cc)を添加した。一方、別の窒素置換されたガラス反応器2に、メタロセン触媒にペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド [Cp\*TiCl<sub>3</sub>]、ペンタメチルシクロペンタジエニルジメトキシチタニウムモノクロライド [Cp\*Ti

(OMe)<sub>2</sub>Cl] 4×10<sup>-6</sup>mol をトルエン(20ml)に希釈させて入れた後、この化合物に下記の表7に示した2個以上の官能基を有する化合物とトリエチルアミンをトルエン(20ml)に希釈させた溶液を入れる。常温で1時間攪拌した後、温度を70℃に合わせ、助触媒のメチルアルミニウムオキサン(A1の濃度=1×10<sup>-3</sup>mol)を投入して、10分間熟成化(Aging)させた後、反応器2の内容物を反応器1に投入しつつ得られた混合物を塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得て、メタノールで洗滌しろ過した後、得られた重合体を真空乾燥した。得られたポリスチレンの物性

を下記の表 7 に示した。

【表 7】

【0135】

メタロセン 触媒 (mol)	2個以上の 官能基を有する 化合物(mol)	$N(C_2H_5)_3$ のモル数 (mol)	収 率 (g)	活性 $Kg \cdot PS /$ $[Ti][St]hr$	立体 規則性 (%)
$Cp^*Ti(ONe)_2Cl$ ( $4 \times 10^{-6}$ mol)	1,10-Decandiol ( $2 \times 10^{-6}$ mol)	$4 \times 10^{-6}$	1.76	20183	98
$Cp^*TiCl_3$ ( $4 \times 10^{-6}$ mol)	4,4'- Isopropylidene- diphenol ( $6 \times 10^{-6}$ mol)	$12 \times 10^{-6}$	2.36	27064	98

【0136】実施例 26：触媒の空気及び水分に対する安定性実験

前記の実施例 2、実施例 16 及び実施例 18 において同一方法で製造した 3 種類の触媒を選定して、1 日間空气中に露出した。これらの触媒と空气中に露出させなかった同一触媒を比較重合して、触媒の空気及び水分に対す

る安定性を実験した。重合は実施例 19 のスチレン溶液重合と同一方法で重合を実施した。重合して得られたポリスチレンの物性を表 8 に示した。

【0137】

【表 8】

触媒	収率(g)	活性 $Kg \cdot PS /$ $[Ti][St]hr$	立体規則性 (%)
空气中に露出させなかった 触媒 2	0.89	21654	97
空气中に露出させた 触媒 2	1.98	11228	95
空气中に露出させなかった 触媒 16	2.31	26467	98
空气中に露出させた 触媒 16	1.61	18446	96
空气中に露出させなかった 触媒 18	2.81	32195	98
空气中に露出させた 触媒 18	1.93	22113	96

【0138】実施例 27：スチレン-パラメチルスチレン共重合

実施例 2、16 及び 18 で製造した新規のメタロセン触媒（触媒 2、触媒 16 及び触媒 18）を使用して、スチレン-パラメチルスチレン共重合を実施した。ここで触媒濃度（チタニウム濃度）を  $4 \times 10^{-6}$  mol、スチレンモノマー 5.44 cc、p-メチルスチレン 0.325 cc、トルエン 80 cc、改質されたメチルアルミニウムオキサンに含まれているアルミニウム濃度を  $1 \times 10^{-3}$  mol、反応器内部の温度を 70℃に合わせた後、30 分間重合した。

【0139】スチレン重合は、外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器

で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトルエン（80 cc）を添加した後、精製したスチレンとパラメチルスチレンを添加し、助触媒の改質されたメチルアルミニウムオキサン（アルミニウムの濃度 =  $1 \times 10^{-3}$  mol）を投入して十分に攪拌した後、必要量の触媒（チタニウムの濃度 =  $4 \times 10^{-6}$  mol）を注入して重合を開始させた。一定時間後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を、塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌し、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られたポリスチレンの物性を下記の表 9 に示した。

【0140】

【表 9】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活性 kg-PS/ [Ti][St]hr	立体 規則性 (%)	共単量体 含量 (%)	Tg (℃)	Tm (℃)
触媒 2	2.32	23200	99	7.1	100	245
触媒 16	2.81	28100	99	7.5	101	245
触媒 18	3.24	32400	99	8.1	99	243

【0141】実施例 28：スチレン-ジビニルベンゼン共重合

実施例 2、16 及び 18 で製造した新規のメタロセン触媒（触媒 2、触媒 16 及び触媒 18）を使用して、スチレン-ジビニルベンゼン共重合を実施した。ここで触媒濃度（チタニウム濃度）を  $4 \times 10^{-6}$  mol、スチレンモノマー 5 cc、ジビニルベンゼン 0.082 cc、トルエン 80 cc、改質されたメチルアルミニウムオキサンに含まれているアルミニウム濃度を  $1 \times 10^{-3}$  mol、反応器内部の温度を 70℃に合わせた後、30 分間重合した。

【0142】スチレン重合は、外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したトル

エン（80 cc）を添加した後、精製したスチレン（5 cc）とジビニルベンゼン（0.082）を添加し、助触媒の改質されたメチルアルミニウムオキサン（アルミニウムの濃度  $= 1 \times 10^{-3}$  mol）を投入して十分に攪拌した後、必要量の触媒（チタニウムの濃度  $= 4 \times 10^{-6}$  mol）を注入して重合を開始させた。一定時間後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得てメタノールで洗滌し、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られたポリスチレンの物性を下記の表 10 に示した。

【0143】

【表 10】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活性 kg-PS/ [Ti][St]hr	立体 規則性 (%)	共単量体 含量 (%)	Tg (℃)	Tm (℃)
触媒 2	1.64	18788	99	0.8	100	254
触媒 16	1.76	20163	99	0.9	99	255
触媒 18	2.02	23142	99	0.9	99	253

【0144】実施例 29：スチレン-1,3-ブタジエン共重合

実施例 2、16 及び 18 で製造した新規のメタロセン触媒（触媒 2、触媒 16 及び触媒 18）を使用して、スチレン-1,3-ブタジエン共重合を実施した。ここで触媒濃度（チタニウム濃度）を  $4 \times 10^{-5}$  mol、スチレンモノマー 0.30 mol、1,3-ブタジエン 0.30 mol、改質されたメチルアルミニウムオキサンに含まれているアルミニウム濃度を  $1 \times 10^{-2}$  mol、反応器内部の温度を 30℃に合わせた後、4 時間にかけて重合した。

【0145】スチレン重合は、外部温度の調節装置、磁気攪拌器または機械攪拌器装置を使用し、モノマーと窒素とを供給することができるバルブのあるガラス反応器

で行った。窒素置換されたガラス反応器に精製したスチレン（0.3 mol）と 1,3-ブタジエン（0.3 mol）を添加し、助触媒の改質されたメチルアルミニウムオキサン（アルミニウムの濃度  $= 1 \times 10^{-2}$  mol）を投入して十分に攪拌した後、必要量の触媒（チタニウムの濃度  $= 4 \times 10^{-6}$  mol）を注入して重合を開始させた。4 時間後、少量のメタノールを入れて重合を終結した。得られた混合物を、塩酸が添加された多量のメタノールに注いで重合体を得て、メタノールで洗滌し、得られた重合体を真空乾燥した。重合して得られた共重合体の物性を下記の表 11 に示した。

【0146】

【表 11】

触媒 (実施例)	収率 (g)	活性 kg-PS/ [Ti][St]hr	立体 規則性 (%)	共単量体 含量 (%)	Tg (℃)	Tm (℃)
触媒 2	10.89	113.4	96	8.4	84	267
触媒 16	12.73	132.5	95	8.1	86	268
触媒 18	13.64	142.1	96	8.6	84	269

【0147】前記表 1-11 の重合から得られた重合体の立体規則性は、得られたポリスチレンのシンジオタクチックインデックス（S. I）を測定するために、重合体をメチルエチルケトンで抽出し、抽出した後残っている重合体の重さを求めて%により S. I を示し、またス

チレンのシンジオタクチック性は、 $^{13}\text{C}$ -NMR によるラセミックペンタド（racemic pentad）でも測定した。

【0148】前記表 1-11 の重合から得られた重合体のガラス転移温度（Tg）及び溶融点（Tm）は、時差熱分析器（DSC）で測定しており、試片を 300℃ま

で昇温させて5分間放置した後、冷却、昇温させつつ測定し、昇温速度は10℃/分にした。

# 【0149】

【発明の効果】本発明のメタロセン触媒は立体規則性が優れ、高い溶融温度を有し、分子量及び分子量の分布が良好なポリスチレン系（特に、シンジオタクチック構造体）ポリマを製造することに使用され得るし、少量の助触媒を用いてポリスチレン（特に、シンジオタクチック構造体）の製造が可能になるだけでなく、空気や水分にも既存の知られている触媒より非常に安定的な触媒であることが本発明の効果である。

【0150】前記表1-11から分かるように、溶液重合(solution polymerization) 及び塊状重合(bulk poly

merization) 時に、本発明の新規メタロセン触媒を用いて、スチレン単独重合及び共重合の場合、その重合活性が従来のメタロセン触媒である $Cp^*Ti(OCH_3)_3$ 、 $Cp^*TiCl(OCH_3)_2$ 、 $Cp^*TiCl_2(OCH_3)$ 、 $Cp^*TiCl_3$ より優れ、さらに立体規則性(syndiotactic index: S.I)が同等乃至優秀な結果を示しており、ガラス転移温度( $T_g$ )及び溶融点( $T_m$ )も大きな差異を示さない重合体を製造することができる。

【0151】本発明の単純な変形乃至変更は、本分野の通常の知識を有する者により容易に利用され得るし、かかる変形や変更の全ては本発明の領域に含まれるものと見なされる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C07F 17/00

FI

テマコード\* (参考)

C07F 17/00

(71)出願人 598071389

San 222-2, Dokkott-ri,  
Taesan-eup, Seosan-k  
un, Chungnam, Korea

(72)発明者 リュー・イ・イオル

大韓民国 テジョン ユーソン・ク ジョ  
ンミン・ドン (無番地) エキスポ・アパ  
ートメント #201-102

(72)発明者 イム・ジン・ヘオン

大韓民国 テジョン ユーソン・ク ジョ  
ンミン・ドン (無番地) チュングー・ナ  
ラエ・アパートメント #101-1306

# IDS REFERENCES



---

☐ FOR

## 拒絶理由通知書

Notice of rejection

drafting  
date

特許出願の番号	特願 2002-381140
起案日	平成19年 2月26日
特許庁審査官	小出 直也 9640 4J00
特許出願人	三井化学株式会社 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

2. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記 of 刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

3. この出願は、発明の詳細な説明の記載について下記の点で、特許法第36条第4項第1号に規定する要件を満たしていない。

4. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第1号に規定する要件を満たしていない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

(理由1, 2について)

(1)

- ・請求項 1, 2, 4, 5
- ・引用文献等 1
- ・備考

引用文献 1 には、モノシクロペンタジエニルメタロセン、アルミノオキサン、ハロゲンが置換していてもよいビフェニルジオール系化合物からなるオレフィン重合触媒が記載されている。

(2)

- ・請求項 1～5
- ・引用文献等 2
- ・備考

引用文献 2 には、メタロセン、4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール等の 2 個以上の官能基を有する化合物、アルキルアルミニウムオキサンからなるオレフィン重合触媒が記載されている。

請求項 3 で定義されるメタロセンを使用することは記載されていないが、これらはオレフィン重合触媒として使用される周知のメタロセン化合物であり、このような周知化合物を採用することは当業者に容易である。

(理由 3, 4 について)

特許請求の範囲では、成分 (c) として一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化合物が使用されると定義されているが、発明の詳細な説明で具体的に効果が確認されているのは、テトラフルオロハイドロキノンのみである。

一般に、オレフィン重合触媒の技術分野では、触媒成分の構造によって得られる触媒作用が大きく影響を受けることが知られているし、発明の詳細な説明には、一般式 (I) で示される化合物を使用すると、なぜ具体的に効果が確認されているテトラフルオロハイドロキノンと同様の効果が得られるのか理論的な説明がない。

そして、「テトラフルオロハイドロキノン」を用いたときに明細書記載の効果が得られても、それが「水酸基を 2 個有する化合物」だからなのか、「フッ素を含有する化合物」だからなのか、「芳香族系化合物」だからなのか、あるいはそれ以外の理由なのかは当業者であっても予測することはできず、「テトラフルオロハイドロキノン」の結果を、特許請求の範囲で定義される一般式 (I) で表される化合物全体まで拡張ないし一般化することは到底できない。

したがって、発明の詳細な説明には、請求項 1～5 で定義される発明のうちテトラフルオロハイドロキノン以外の化合物を使用する部分について、実施をすることができる程度に明確かつ十分に記載がなされていないし、請求項 1～5 は発明の詳細な説明に実質的に発明として記載していない範囲についてまで特許を請求しようとするものであるから、特許法第 36 条第 6 項第 1 号に規定する要件を満たしていない。

なお、明細書を補正する場合には、この出願当初の明細書又は図面に記載した事項のほか、出願当初の明細書又は図面に記載した事項から自明な事項の範囲内



整理番号:P0001733 発送番号:098547 発送日:平成19年 3月 6日 3/E

で行う必要があります。補正の際には、記載を変更した箇所に下線を引く（特許法施行規則様式第13備考6）と共に、意見書で、各補正事項について補正が適法なものである理由を、根拠となる出願当初の明細書等の記載箇所を明確に示したうえで主張して下さい。

#### 引用文献等一覧

1. 特開平04-323207号公報
  2. 特開2000-007724号公報
- } cited references.
- 

#### 先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野

IPC C08F 4/60 - 4/70

・先行技術文献 なし

（この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではありません。）

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 高分子組成物 小出 直也

TEL 03-(3581)-1101 (内線) 3493~5 FAX 03-(3501)-0698